N° 6707

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M' Hamed ZOUAGHI**
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

---

## ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES DÉFAUTS CRISTALLINS ET DES PHONONS SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET PHOTOÉLECTRIQUES DE $Cu_2O$ et CdTe.

---

Soutenue le 9 mars 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. A. COCHE, Président
S. NIKITINE, Examinateur
M. SIESKIND, Examinateur
C. BENOIT A LA GUILLAUME, Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550001_0004

# THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M' Hamed ZOUAGHI**
ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

---

## ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES DÉFAUTS CRISTALLINS ET DES PHONONS SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES ET PHOTOÉLECTRIQUES DE $Cu_2O$ et CdTe.

---

Soutenue le 9 mars 1972 devant la Commission d'Examen :

MM. A. COCHE, Président
S. NIKITINE, Examinateur
M. SIESKIND, Examinateur
C. BENOIT A LA GUILLAUME, Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT
Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCES, DIRECTEURS
et MAITRES DE RECHERCHE des U.E.R. RESPONSABLES
DES DOCTORATS ès-SCIENCES

Doyens honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT.

Professeurs honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

| | | |
|---|---|---|
| H. FORESTIER ..... | T. | Chimie générale |
| J. ROTHE..... | T. | Physique du Globe |
| P. LACROUTE ..... | T. | Astronomie |
| J.H. VIVIEN ..... | T. | Zool. et Embryol. exp. |
| A. MAILLARD ..... | T. | Physicoch. du Pétrole |
| S. GORODETZKY ..... | T. | Phys. gén. et Phys. nucl. |
| L. SACKMANN ..... | T. | Mécanique des Fluides |
| J. BYE ..... | T. | Chimie Physique |
| Mle M. PEREY ..... | T. | Chimie nucléaire |
| S. GOLDSZTAUB ..... | T. | Minéral. et Pétrogr. |
| P. JOLY ..... | T. | Biologie générale |
| H. BENOIT ..... | T. | Physicoch. macromol. |
| P. CUER ..... | T. | Phys. gén. et Phys. corpusc. |
| G. MILLOT ..... | T. | Géol. et Paléontologie |
| R. LECOLAZET ..... | T.T.P. | Physique du Globe |
| H. SAUCIER ..... | T.T.P. | Minéralogie |
| R. ROHMER ..... | T. | Chimie minérale |
| Mle A. GAGNIEU ..... | T.T.P. | Botanique |
| F. STUTINSKY ..... | T. | Physiologie générale |
| B. WURTZ ..... | T.T.P. | Chimie biologique |
| J. BRENET ..... | T. | Electrochimie |
| J.P. EBEL ..... | T. | Chimie biologique |
| G. OURISSON ..... | T.T.P. | Chimie |
| A. COCHE ..... | T.T.P. | Physique nucléaire |
| R. CERF ..... | T. | Physique générale |
| J. FRENKEL ..... | T.T.P. | Mathématiques |
| A. DELUZARCHE ..... | T.T.P. | Chimie |
| R. ARMBRUSTER ..... | T.T.P. | Physique |
| A. ROCHE ..... | T.T.P. | Physique du Globe |

| | | |
|---|---|---|
| L. HIRTH ..... | T. | Microbiologie |
| A. FUCHS ..... | T. | Mécanique rationnelle |
| A. GALLMANN ..... | T.T.P. | Physique |
| P. MIALHE ..... | T.T.P. | Physiologie animale |
| J. PARROD ..... | T.T.P. | Chimie |
| Mme D. MAGNAC ..... | T.T.P. | Physique |
| M. DAUNE ..... | P.S.C. | Physique |
| J.P. ADLOFF ..... | T.T.P. | Chimie nucléaire |
| D. BERNARD ..... | T.T.P. | Méth. math. de la Phys. |
| E. DANIEL ..... | T. | Physique expérimentale |
| P. CHEVALLIER ..... | T. | Physique |
| G. REEB ..... | T. | Topologie |
| J. WUCHER ..... | T.T.P. | Physique |
| Mme M. BRINI ..... | T.T.P. | Chimie |
| H. DURANTON ..... | T.T.P. | Botanique |
| R. WEISS ..... | T.T.P. | Chimie |
| P. FEDERLIN ..... | T.T.P. | Chimie |
| J.P. SCHWING ..... | T.T.P. | Chimie |
| M. SIESKIND ..... | P.S.C. | Physique |
| G. MONSONEGO ..... | T. | Physique théorique |
| C. WIPPLER ..... | T. | Physicoch. des Hauts Polym. ind. |
| G. WEILL ..... | T.T.P. | Physique |
| A. CLAUSS ..... | P.S.C. | Chimie |
| E. FOLLENIUS ..... | P.S.C. | Zoologie |
| J. LUCAS..... | T.T.P. | Géologie |
| J.J. THIEBOLD ..... | P.S.C. | Biologie animale |
| G. GLAESER ..... | T. | Mathématiques |
| J.H. WEIL ..... | T.T.P. | Chimie biologique |
| X. FERNIQUE ..... | P.S.C. | Mathématiques |
| F. GAUTIER ..... | P.S.C. | Physique |
| V. AVANISSIAN ..... | T. | Analyse supérieure |
| F. LACROUTE ..... | T. | Biologie végétale |
| J.P. EBERHART ..... | P.S.C. | Minéralogie |
| J.M. LEHN ..... | T.T.P. | Chimie |
| Cl. ROBERT ..... | P.S.C. | Physique |
| F. BECKER ..... | P.S.C. | Physique mathématique |
| M. KAROUBI ..... | T.T.P. | Mathématique |
| Fr. SCHALLER ..... | T.T.P. | Biologie générale |
| Fr. GAULT ..... | T. | Chimie organique |
| M. GOUNOT ..... | P.S.C. | Botanique |
| J. DEHAND ..... | P.S.C. | Chimie minérale |
| C. GODBILLON ..... | P.S.C. | Mathématiques |
| J. ROUX ..... | P.S.C. | Botanique |
| R. VOLTZ ..... | P.S.C. | Physique théorique |
| A. MICHARD ..... | P.S.C. | Géologie |
| Y. BOULANGER ..... | P.S.C. | Chimie biologique |
| J.P. BRETAGNOLLE ..... | P.S.C. | Mathématiques |
| J.J. RIEHL ..... | P.S.C. | Chimie |

*Professeur associés :*

A. BANDERET (E.A.H.P.) - D. GOLDSMITH (Chimie) - H. HAKEN (Phys.) - L. LEITE-LOPEZ (Phys.) - M. HERRERA (Math.) - M. VAN REGENMORTEL (Bot.).

*Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignements :*

| | |
|---|---|
| M. GROSMANN ..... | Physique |
| M. DAIRE ..... | Chim. Phys. ind. et Sc. ds Matér. |
| G. DUNOYER de SEGONZAC | Géologie |
| J. MARTINET ..... | Mathématiques |
| J.P. JOUANOLOU ..... | Mathématiques |
| Ph. ROPARTZ ..... | Psycho-Physiologie |
| Ph. RICHARD ..... | Physiologie animale |
| G. SOLLADIE ..... | Chimie organique |
| P. BENVENISTE ..... | Physiologie végétale |
| Mme C. SCHOELLER ..... | Mathématiques |
| J. BERSTEL ..... | Informatique |
| J. FARAUT ..... | Mathématiques |
| J.P. RAMIS ..... | Mathématiques gén. |

*Maître de Conférences adjoint :*

| | |
|---|---|
| Mme J. SITTLER ..... | Géologie |

*Maître de Conférences associé :*

| | |
|---|---|
| P. FELLNER ..... | Biochimie |

*Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction au C.U.H.R.*

| | | |
|---|---|---|
| P. TAGLANG ..... | T. | Physique |
| J.P. DONNET ..... | T.T.P. | Chimie Physique |
| R. WEY ..... | T.T.P. | Chimie |
| H. DANAN ..... | P.S.C. | Physique |
| G. SUTTER ..... | P.S.C. | Physique électronique |
| J. STREITH ..... | P.S.C. | Chimie |
| Mme Chr. WINTER ..... | M. de Cf. | Physique |
| J. FAURE ..... | M. de Cf. | Chimie Physique |
| Fr. SCHMITT ..... | M. de Cf. | Physique |
| G. SCHIFFMANN ..... | M. de Cf. | Mathématiques |

*Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction dans les I.U.T. :*

*Strasbourg*

| | | |
|---|---|---|
| Ch. TANIELLIAN ..... | M. de Cf. | Chimie |
| M. GROSS ..... | M. de Cf. | Chimie |

*Mulhouse*

| | | |
|---|---|---|
| G. PERNY ..... | T. | Phys. appliquée |
| R. MANQUENOUILLE ..... | M. de Cf. | Math. appliquée |
| G. METZGER ..... | M. de Cf. | Electronique |
| B. LAVILLE-St MARTIN | M. de Cf. | Phys. appliquée |
| R. STEIN ..... | M. de Cf. | Phys. électron. |

*Directeurs et Maîtres de recherche :*

| | | |
|---|---|---|
| P. DEJOURS ..... | DR | Physiol. respiratoire |
| A. KOVACS ..... | DR | Physicochimie macromol. |
| J. MARCHAL ..... | DR | Physicochimie macromol. |
| A. MEYER ..... | DR | Physique |
| J. MEYER ..... | DR | Botanique |

| | | |
|---|---|---|
| S. NIKITINE ..... | DR | Physique |
| N. PERAKIS ..... | DR | Physique |
| P. REMPP ..... | DR | Physicochim. macromol. |
| R. WEIL ..... | DR | Minéralogie |
| F. BECK ..... | MR | Physique nucléaire |
| J.F. BIELLMANN ..... | MR | Chimie |
| M. BONHOMME ..... | MR | Géologie |
| P. BOUVEROT ..... | MR | Physiol. respiratoire |
| H. BRAUN ..... | MR | Physique corpuscul. |
| Mle M. CHAMPAGNE ..... | MR | Biophysique |
| A. CORET ..... | MR | Physique |
| M. CROISSIAUX ..... | MR | Physique nucléaire |
| Mle J. DOUBINGER ..... | MR | Géologie |
| S. EL KOMOSS ..... | MR | Physique |
| J.P. VON ELLER ..... | MR | Géologie |
| A. FRIDMANN ..... | MR | Phys. Corpusculaire |
| E. HEINTZ ..... | MR | Psycho-physiologie |
| J.B. GRUN ..... | MR | Physique |
| G. KAUFFMANN ..... | MR | Chimie |
| A. KNIPPER ..... | MR | Physique |
| A. LIORET ..... | MR | Physique nucléaire |
| Mme C. MIALHE ..... | MR | Physiologie |
| Th. MULLER ..... | MR | Physique |
| G. MUNSCHY ..... | MR | Physique |
| R. PFIRSCH ..... | MR | Botanique |
| A. PORTE ..... | MR | Physiologie |
| J. POUYET ..... | MR | Biophysique |
| J. RINGEISSEN ..... | MR | Physique |
| F. SCHEIBLING ..... | MR | Spectrométrie nucl. |
| F. SCHUE ..... | MR | Chimie |
| P. SIFFERT ..... | MR | Phys. rayon. et Electron. nucl. |
| V. SINN ..... | MR | Physicochimie nucléaire |
| Cl. SITTLER ..... | MR | Géologie |
| A. SKOULIOS ..... | MR | Physicoch. nucléaire |
| M. SUFFERT ..... | MR | Basses Energies |
| Mme A. TABOURET-KELLER | MR | Psychol. sociale |
| R. VAROQUI ..... | MR | Physicoch. macromol. |
| A. VEILLARD ..... | MR | Chimie |
| G. WALTER ..... | MR | Phys. rayon. et Electron. nucl. |
| J.P. WENIGER ..... | MR | Zoologie |
| R. WOLFF ..... | MR | Chimie |
| R. ZANA ..... | MR | Physicoch. macromol. |

*A Monsieur S. NIKITINE,*
*Directeur de Recherche au C.N.R.S.,*
*Directeur du Laboratoire de Spectroscopie*
*et d'Optique du Corps Solide.*

*Il nous a fait le grand honneur*
*d'assumer la direction scientifique*
*de cette thèse et a toujours manifesté*
*le plus grand intérêt pour ce travail.*

*En témoignage de notre profond*
*respect et de notre très vive gratitude.*

*A Monsieur M. SIESKIND,*
*Professeur à l'Université Louis Pasteur,*
*Strasbourg I.*

*dont les conseils et la collaboration permanente nous ont été précieux au cours de l'élaboration de ce travail.*

*En témoignage de notre profonde reconnaissance.*

A Monsieur A. COCHE,
Professeur à l'Université Louis Pasteur,
Strasbourg I,
Directeur du Laboratoire des Rayonnements
et d'Electronique Nucléaire.

Il nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de cette thèse et nous a toujours réservé le meilleur accueil.

En témoignage de notre vive gratitude.

*A Monsieur C. BENOIT A LA GUILLAUME,*
*Directeur de Recherche au C.N.R.S.*
*(Ecole Normale Supérieure).*

*Il nous a fait bénéficier de précieuses suggestions et a bien voulu siéger dans ce jury de thèse*

*En témoignage de notre profonde reconnaissance.*

*A la mémoire de notre ami J.C. AYACHE.*

*dont la collaboration amicale a été tragiquement interrompue un jour du mois de juillet 1970.*

*A notre ami,*

*A. CORET, Maître de Recherche au C.N.R.S.*

*A notre ami,*

*J.P. ZIELINGER, Chargé de Recherche au C.N.R.S.*

*A notre ami,*

*M. TAPIERO, Attaché de Recherche au C.N.R.S.*

*A notre ami,*

*C. CARABATOS, Attaché de Recherche au C.N.R.S.*

*A notre ami,*

*B. PREVOT, Attaché de Recherche au C.N.R.S.*

*dont la compétence scientifique et la collaboration amicale ont rendu possible une très grande partie de de travail.*

*En témoignage de notre amitié et de notre gratitude.*

*Notre reconnaissance*

*A Monsieur E. FORTIN,*
*Professeur à l'Université d'Ottawa (Canada)*

*A Monsieur F.L. WEICHMAN,*
*Professeur à l'Université d'Edmonton (Canada)*

*A Monsieur Y. MARFAING,*
*Maître de Recherche au C.N.R.S. (Bellevue)*

*qui ont participé à la réalisation de ce travail.*

*Nos remerciements*

*A Monsieur A. DAUNOIS,*
*Attaché de Recherche au C.N.R.S.*

*A Monsieur J.L. DEISS,*
*Maître-Assistant à l'Université Louis Pasteur*

*A Monsieur S.G. EL KOMOSS,*
*Directeur de Recherche au C.N.R.S.*

*A Monsieur M. GROSMANN,*
*Maître de Conférences à l'Université Louis Pasteur*

*A Monsieur A. GOLTZENE,*
*Maître-Assistant à l'Université Louis Pasteur*

*A Monsieur C. SCHWAB,*
*Chargé de Recherche au C.N.R.S.*

*A Monsieur C. NOGUET,*
*Maître-Assistant à l'Université Louis Pasteur*

*qui nous ont aidé par leurs précieux*
*conseils à la réalisation de ce travail*

*Nos remerciements*

*A Monsieur P. JAMBOIS,*

*qui a réalisé avec un soin inégalé les dessins et les clichés photographiques.*

*A tous les Ingénieurs et Techniciens du Service de Programmation, du Service de Cristallogénèse, de l'Atelier de Mécanique et du Liquéfacteur, qui ont participé à la réalisation de ce travail :*

*Mesdames M. ROBINO, G. GUIGUE et C. JULIEN, Mademoiselle M. JOUCLA, Messieurs M. SIMON, R. MARTZ, E. RIEBER, E. BRUCKER, R. BRETON, C. FLEISCHMANN, A. MULLER, L. ARMBRUSTER et G. SCHWALBACH.*

TABLE DES MATIERES


Page

INTRODUCTION ..... 1

CHAPITRE I - LES DEFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES : DEFINITIONS ET MECANISMES DE FORMATION 4

1. Défauts de Frenkel et de Schottky-Wagner ..... 4
2. Les impuretés ..... 5
3. Les complexes de défauts ..... 5
4. Les centres colorés ..... 6
5. Relations entre les concentrations de défauts .. 9
5.1. Composés stoechiométriques ..... 9
5.2. Composés non stoechiométriques ..... 11
5.3. Etat des composés aux basses températures .... 16

CHAPITRE II - DEFAUTS PONCTUELS ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LES SOLIDES ..... 19

Introduction ..... 19
1. Transitions bande à bande ..... 20
2. Transitions excitoniques ..... 21
3. Théories des niveaux d'énergie dus aux imperfections ..... 25
3.1. Transitions optiques entre un centre localisé et une bande permise ..... 26
3.2. Transitions entre différents centres localisés 33
4. Théories des complexes excitons-défauts ..... 41
4.1. Halogénures alcalins ..... 41
4.2. Matériaux semiconducteurs ..... 42
5. Interaction des porteurs libres avec les défauts du réseau ..... 46

CHAPITRE III - INTERACTION DES PORTEURS LIBRES ET DES EXCITONS AVEC LES PHONONS ..... 52

1. Les interactions électron-phonon ..... 52
1.1. Photoconductivité oscillatoire ..... 52
1.2. Mobilité des porteurs libres ..... 55

2. Les interactions exciton-phonon ..... 62
2.1. Spectres d'absorption ..... 62
2.2. Spectres de photoconductivité ..... 65

CHAPITRE IV - ECHANTILLONS ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 67

1. Préparation des couches minces de $Cu_2O$ ..... 67
2. Préparation d'échantillons épais de $Cu_2O$ ..... 69
3. Dispositifs cryostatiques et porte-échantillons 70
4. Dispositifs optiques ..... 73
5. Méthodes et appareils de mesure ..... 76
5.1. Mesures de la conductivité et des effets Hall et photo-Hall ..... 77
5.2. Mesure de la photoconductivité ..... 82
Conclusion ..... 91

CHAPITRE V - RAPPEL DE CERTAINES PROPRIETES OPTIQUES ET DE TRANSPORT DE $Cu_2O$.
CLASSIFICATION ET PROPRIETES ELECTRIQUES DES ECHANTILLONS ..... 93

A - RAPPEL DE CERTAINS RESULTATS ANTERIEURS ..... 94
1. Propriétés intrinsèques ..... 94
1.1. Propriétés excitoniques ..... 94
1.2. Structures des bandes de $Cu_2O$ ..... 95
1.3. Propriétés photoélectriques et photomagnéto-électriques ..... 96
1.4. Conductivité et mobilité ..... 97
1.5. Modes de vibration du réseau ..... 99
2. Propriétés extrinsèques ..... 101
2.1. Absorption optique ..... 101
2.2. Photoluminescence ..... 101
2.3. Photoconductivité ..... 102
2.4. Conductivité et mobilité de Hall ..... 102

B - RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS ..... 103
3. Conductivité des échantillons ..... 103
3.1. Classification des échantillons ..... 104
3.2. Conductivité des échantillons de la classe A 105
3.3. Conductivité des échantillons de la classe B 106
3.4. Conductivité des échantillons de la classe C 107
4. Effet Hall ..... 108
Conclusion ..... 110

CHAPITRE VI - ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES PHOTOELECTRIQUES DES TROIS CLASSES D'ECHANTILLONS DE $Cu_2O$ ..... 112

A - L'EFFET DE PHOTOMEMOIRE ..... 112

1. Conditions d'établissement de l'effet de photo-mémoire ..... 112

2. Effet Hall dans les monocristaux photoactivés .. 115

3. Photoconductivité induite aux basses températures 115

B - EFFET PHOTO-HALL ..... 117

C - SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE ..... 118

4. Spectres de photoconductivité intrinsèque dans la région de la série excitonique jaune ..... 119

4.1. Spectres de photoconductivité aux hautes températures ..... 119

4.2. Photoconductivité des échantillons de la classe B aux basses températures ..... 121

5. Spectres de photoconductivité extrinsèque ..... 121

5.1. Photoconductivité aux hautes températures .... 121

5.2. Spectres de photoconductivité à T = 295 - 296 K 123

5.3. Spectres de photoconductivité à T = 110 K et T = 10 K ..... 127

5.4. Evolution des minimums de photocourant avec la température ..... 129

5.5. Mesure du déphasage entre la lumière incidente et la réponse photoélectrique ..... 130

5.6. Analyse critique des résultats ..... 131

D - RECAPITULATION DES PROPRIETES PHOTOELECTRIQUES 132

CHAPITRE VII - DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ..... 134

1. Evaluation des degrés de compensation ..... 134

2. Comparaison des spectres de photoconductivité, d'absorption et de luminescence dans le proche infrarouge ..... 138

3. Discussion de l'allure générale théorique des spectres de photoconductivité et comparaison avec un spectre typique observé ..... 139

4. Origine de la photoconductivité extrinsèque. Schéma des niveaux d'énergie ..... 142

4.1. Bande à 1,91 eV ..... 142

4.2. Bandes de basse énergie ..... 144
4.3. Schéma des niveaux proposé ..... 145
5. Nature et positionnement des niveaux. Discussion des transitions observées ..... 146
5.1. Le niveau A ..... 148
5.2. Le niveau B ..... 149
5.3. Le niveau C ..... 149
5.4. Le niveau D ..... 150
6. Densité des défauts ..... 151
6.1. Evaluation de la densité des défauts à partir des calculs de Bloem ..... 151
6.2. Evaluation de la concentration des défauts pour les échantillons de la classe A ..... 152
6.3. Comparaison avec les résultats d'absorption optique ..... 154
7. Discussion et interprétation de l'effet de photomémoire ..... 155
8. Interprétation des structures observées dans le spectre de photoconductivité intrinsèque de $Cu_2O$ 158
Conclusion ..... 161

CHAPITRE VIII - INFLUENCE DU RECUIT SUR LES PROPRIETES OPTIQUES ET DE TRANSPORT DES COUCHES MINCES DE $Cu_2O$ ..... 164
1. Conductivité électrique ..... 165
2. Absorption optique ..... 166
3. Photoconductivité ..... 167
4. Effet photomagnétoélectrique (PME) ..... 168
5. Discussion des résultats expérimentaux ..... 169
5.1. Corrélation entre l'absorption optique et la conductivité électrique ..... 169
5.2. Photoconductivité ..... 171
5.3. Effet P.M.E. ..... 171
Conclusion ..... 175

CHAPITRE IX - STRUCTURE OSCILLATOIRE DANS LES SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE DE CdTe ..... 176
1. Rappel des caractéristiques intrinsèques du tellurure de cadmium ..... 176
2. Caractéristiques électriques des échantillons étudiés ..... 177
3. Résultats expérimentaux. Discussion de l'allure générale des spectres ..... 177
4. Discussion et interprétation des structures oscillatoires ..... 180
Conclusion ..... 183
CONCLUSION GENERALE ..... 184

BIBLIOGRAPHIE ..... I à XXI

# INTRODUCTION

Les nombreux travaux effectués sur l'effet photoélectrique interne dans les semiconducteurs[1-3] ont mis en évidence la corrélation étroite entre les spectres de photoconductivité et les spectres d'absorption excitonique. Une corrélation analogue a été établie, en particulier dans l'oxyde cuivreux[4-5], entre le spectre de l'effet photomagnétoélectrique (effet PME) et le spectre d'absorption excitonique.

Ces corrélations ont été expliquées par la dissociation des excitons, provoquée par les phonons du réseau, les défauts cristallins ponctuels, les amas de défauts ou les dislocations. L'étude de l'effet photo-Hall[6-7] dans la région des raies excitoniques a montré que la dissociation d'un exciton se traduit par la création d'un électron et d'un trou libres. Ce résultat est confirmé par la présence d'un effet PME intense dans $Cu_2O$.

Toutefois, les excitons peuvent, avant de se dissocier, entrer en interaction avec les phonons et les défauts du réseau. Dans le premier cas, cette interaction est à l'origine d'états d'énergie multivibrationnels[8] qu'on peut observer par absorption[9] ou par photoconductivité[10]. Dans le deuxième cas, il se forme des complexes exciton-défaut : les études d'effet Zeeman effectuées, en particulier, sur le chlorure cuivreux[11][12] ont permis d'établir l'existence de tels complexes et de déterminer leur énergie de liaison.

Ainsi, les vibrations du réseau et les défauts cristallins sont à l'origine de perturbations des propriétés optiques et photoélectriques intrinsèques. Dans certains cas (couches minces), la perturbation par les défauts est si forte qu'elle masque complètement ces propriétés[13].

Par ailleurs, les défauts cristallins provoquent généralement l'apparition de propriétés photoélectriques et

optiques nouvelles, appelées extrinsèques. En particulier, l'étude de l'absorption[14-17] et de la photoconductivité[18-20] de l'oxyde cuivreux dans le proche infrarouge constitue un moyen direct de déterminer la position des niveaux d'énergie localisés créés par les défauts, ainsi que la concentration et la nature des imperfections cristallines.

Dans ce travail, nous nous proposons d'utiliser la technique de la photoconductivité pour étudier l'interaction des excitons et des porteurs libres avec les défauts cristallins et les phonons dans l'oxyde cuivreux et le tellurure de cadmium.

A cet effet, nous serons amené à étudier l'influence du mode de préparation sur les propriétés électriques et photoélectriques de $Cu_2O$, ainsi que le rôle des phonons dans la photoconductivité oscillatoire de CdTe.

Les résultats des études physico-chimiques effectuées sur les imperfections dans les solides[21-23] contribuent à la détermination de la nature des défauts dans le réseau de $Cu_2O$ et à l'évaluation de leur densité.

D'autre part, les résultats des calculs théoriques, qui ont été faits sur les niveaux d'énergie localisés et les transitions auxquelles ces niveaux donnent lieu[24-29], ainsi que sur les complexes exciton-défaut[30-34], permettront de donner une interprétation de l'allure générale des spectres de photoconductivité extrinsèque.

Ce mémoire est partagé en neuf chapitres.

Dans le chapitre I, nous rappellerons les mécanismes physico-chimiques, généralement admis, de la création des défauts dans les semiconducteurs.

Dans le chapitre II, nous présenterons quelques résultats théoriques sur les transitions extrinsèques. Les théories de l'interaction des porteurs libres et des excitons avec les phonons seront discutées dans le chapitre III.

Les dispositifs expérimentaux réalisés en vue de l'étude de la photoconductivité, des effets Hall et photo-Hall seront décrits dans le chapitre IV.

Dans les chapitres V, VI et VII, nous décrirons et discuterons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus avec des échantillons épais de $Cu_2O$.

Le chapitre VIII sera consacré à l'étude de l'influence des défauts sur les propriétés optiques, électriques et photoélectriques des couches minces de $Cu_2O$.

Enfin, dans le chapitre IX, nous présenterons et discuterons les structures oscillatoires que nous avons observées dans les spectres de photoconductivité de CdTe.

# CHAPITRE I

## LES DEFAUTS PONCTUELS DANS LES SOLIDES : DEFINITIONS ET MECANISMES DE FORMATION

L'objet de ce chapitre est de rappeler brièvement les définitions et les mécanismes de formation de certains défauts ponctuels statiques dans les milieux cristallins. Nous utiliserons la notation symbolique de Kröger et Vink[1], et de Rodot[2].

### 1. DEFAUTS DE FRENKEL ET DE SCHOTTKY-WAGNER

La structure ionique des cristaux est généralement représentée par un réseau où les ions de différentes espèces occupent des sites bien déterminés. On sait aujourd'hui que cette représentation ne correspond pas à la réalité. Un cristal réel présente toujours un certain nombre de défauts ponctuels.

Considérons un composé $M^+X^-$ où $M^+$ désigne l'élément électropositif et $X^-$ l'élément électronégatif. Dans la suite de ce mémoire, nous adopterons les symboles suivants :

$$\begin{aligned} M_i^+ &\equiv \text{un ion } M^+ \text{ en position intersticielle} \\ V_M^- &\equiv \text{une lacune d'ion } M^+ \\ X_i^- &\equiv \text{un ion } X^- \text{ en position intersticielle} \\ V_X^+ &\equiv \text{une lacune d'ion } X^-. \end{aligned} \qquad 1.1$$

Ces quatre types de défauts ponctuels sont chargés.

Une lacune d'ion $M^+$ ou un ion $X^-$ intersticiel portent une charge effective négative, alors qu'une lacune d'ion $X^-$ ou un ion $M^+$ intersticiel portent une charge positive.

Une paire de défauts tels que $M_i^+$ et son correspondant $V_M^-$ constitue ce qu'on appelle un désordre de Frenkel.

La création de lacunes telles que $V_M^-$ et $V_X^+$ peut être obtenue sans qu'il soit nécessaire de créer simultanément des défauts intersticiels. Dans le cas où des anions et des cations sont extraits du cristal et ramenés en surface pour former, par exemple, une nouvelle couche du composé $M^+X^-$, des lacunes $V_M^-$ et $V_X^+$ se forment. L'ensemble, constitué par une lacune cationique et une lacune anionique, est appelé désordre de Schottky-Wagner.

## 2. LES IMPURETES

Des défauts ponctuels peuvent aussi être créés par l'incorporation d'impuretés chimiques dans le réseau $M^+X^-$.

Nous représentons, sur la figure 1.1, le schéma d'un cristal ionique à deux dimensions formé d'ions monovalents. La substitution d'un ion positif bivalent à un cation $M^+$ introduit dans le cristal une charge positive en excès. Pour rétablir la neutralité électrique du réseau, il est nécessaire d'introduire un ion négatif monovalent en position interstitielle ou créer une lacune cationique. Dans les halogénures alcalins, l'introduction d'une impureté se traduit généralement par la création d'une lacune compensatrice [3].

Dans les semiconducteurs covalents, tels que le germanium ou le silicium, l'introduction d'éléments d'impuretés ne se traduit pas par la formation de lacunes [4]. La nature covalente des liaisons est à l'origine de ce comportement. C'est ainsi que le dopage du germanium par un élément pentavalent (As, P) se traduit par la création d'un électron qui peut se déplacer sous l'effet d'un champ électrique extérieur.

## 3. LES COMPLEXES DE DEFAUTS

Dans un cristal, les lacunes d'ions et les ions en position intersticielle constituent des régions où la condition de neutralité électrique n'est pas respectée. Il en résulte des champs électriques localisés très intenses [5].

Par attraction coulombienne, deux lacunes adjacentes telles que $V_M^-$ et $V_X^+$ (fig. 1.2) peuvent s'associer et former un complexe $(V_M^- - V_X^+)$. Si on admet que le composé est ionique,

Fig. 1.1 - Ion positif bivalent et lacune cationique dans un réseau d'ions monovalents.

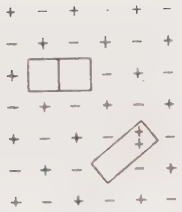


Fig. 1.2-Complexe de lacunes $|V_M^- - V_X^+|$ et complexe d'une impureté bivalente associée à une lacune cationique.

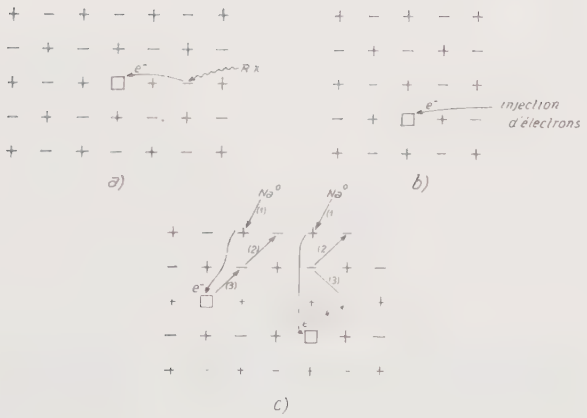



Fig. 1.3 - Mécanismes de création d'un centre F; a) création par irradiation; b) création par injection d'électrons; c) création par addition.

que le réseau peut être considéré comme un milieu de constante diélectrique $\varepsilon_0$ et si on néglige les effets de polarisation, il est possible de donner une estimation de l'énergie de liaison de tels complexes. Dans ces hypothèses, l'énergie de liaison d'un complexe $V_{Cu}^- - V_O^+$ dans $Cu_2O$ serait de l'ordre de 1 eV.

Bien que l'existence de tels complexes soit thermodynamiquement possible, les travaux expérimentaux tendant à prouver cette existence dans les halogénures alcalins n'ont pas été couronnés de succès[6].

Des considérations analogues permettent aussi de prévoir l'association d'impuretés avec des lacunes adjacentes et la formation de complexes lacunes-impuretés. La figure 1.2 montre le schéma d'un complexe formé par l'association d'un ion positif bivalent substitutionnel avec une lacune cationique.

Des études, aussi bien théoriques qu'expérimentales, ont prouvé l'existence de tels complexes dans les cristaux dopés[7]. L'élévation de température peut provoquer la dissociation de ces complexes et la formation de défauts ponctuels simples.

## 4. LES CENTRES COLORES

Nous nous bornerons, dans ce paragraphe, à décrire brièvement les principaux mécanismes de formation des centres colorés les plus simples.

Par un processus analogue à celui décrit au paragraphe 3, les défauts ponctuels peuvent capturer un électron ou un trou préalablement libérés dans le cristal.

### 4.1. Coloration par irradiation[8] (fig.1.3 a-b)

L'irradiation des halogénures alcalins par les rayons X (ou par les particules $\alpha$ ou $\gamma$) a pour effet d'arracher les électrons des ions halogènes. Une grande partie de ces électrons ainsi que des trous créés peuvent se recombiner : l'ion halogène revient alors à son état initial. Si, avant que la recombinaison n'ait lieu, un électron se trouve au voisinage d'une

lacune anionique $V_X^+$ (ou d'un cation intersticiel ou encore d'un ion d'impureté positive), il est capturé par le champ coulombien. L'association d'une lacune $V_X^+$ et d'un électron constitue un centre F. Ce mécanisme peut être représenté comme suit :

$$V_X^+ + \ominus \rightarrow F$$

Le même phénomène peut se produire avec un trou au voisinage d'une lacune cationique; on obtient, dans ce cas, un centre $V_1$ :

$$V_M^- + \oplus \rightarrow V_1$$

Si l'électron libre est capturé par un cation interstitiel, on obtient "un atome" intersticiel. Toutefois, cette dénomination n'est pas correcte, car la distribution électronique couvre généralement plusieurs mailles du réseau.

La figure 1.4 montre deux représentations possibles d'un centre F. Dans le cas a, l'électron est localisé sur un ion positif adjacent à la lacune. Dans le cas b, l'électron est distribué sur les six plus proches voisins de la lacune.

Les études des propriétés optiques des centres F, combinées avec celles de la résonance paramagnétique[9], montrent que le modèle à retenir est celui qui est représenté sur la figure 1.4.b.

Par analogie aux modèles des centres F, nous représentons, sur la figure 1.5, deux modèles de centres $V_1$. Ces modèles, qui correspondent à la terminologie de Seitz[10], ont été utilisés par Lambe et West[11] dans leurs études. Cependant, les nombreuses études des propriétés optiques et magnétiques qui ont été effectuées sur les centres V[12][13] ont permis d'établir d'autres modèles; en particulier, elles ont permis de découvrir les centres $V_K$ et les centres H.

Un centre $V_K$ correspond à un ion moléculaire d'halogène $X_2^-$[12]. Quant au centre H, il correspond à un ion moléculaire $X_2^-$ dans un site halogène, associé à deux ions $X^-$ adjacents à ce site[13].

Fig. 1.4 - Deux représentations possibles d'un centre F;
a) l'électron est localisé sur un ion positif adjacent à la lacune anionique;
b) l'électron est distribué sur les ions positifs les plus proches voisins.

Fig. 1.5 - Deux représentations possibles d'un centre $V_1$;
a) le trou est localisé sur un ion négatif adjacent à la lacune cationique;
b) le trou est distribué sur les ions négatifs les plus proches voisins.

Les centres F et $V_1$, ainsi formés, peuvent être détruits, soit par effet thermique, soit par un éclairement du cristal. Ces effets s'expliquent facilement. Le système formé d'un électron capturé par une lacune anionique (centre F) est analogue à un atome d'hydrogène qui peut être porté dans un état excité, soit thermiquement, soit optiquement. Il peut aussi être ionisé et libérer un électron qui se recombine avec un trou piégé. Ce dernier processus correspond à la destruction du centre F.

Les mêmes considérations s'appliquent aux centres $V_1$ : le trou libéré par effets thermique ou optique se recombine avec un électron piégé.

La figure 1.6 illustre les mécanismes de formation et de destruction des centres colorés F et $V_1$.

4.2. Coloration par addition[8] (fig. 1.3.c)

Le mécanisme de formation des centres colorés par addition est lié au mécanisme de la formation du composé $M^+X^-$ à partir de ses deux constituants.

Pour illustrer ce mécanisme, nous considérons le cas de NaCl recuit à haute température, sous une atmosphère de sodium. Un atome $Na^o$ en phase vapeur s'ionise en donnant un ion $Na^+$ et un électron libre (fig. 1.3.c). L'électron diffuse vers l'intérieur du cristal (étape 1). Un ion $Cl^-$ se trouvant au voisinage immédiat de la surface s'associe avec $Na^+$ pour donner une molécule de NaCl. Les étapes suivantes, 2, 3, etc. correspondent à la diffusion d'un ion $Cl^-$ du volume du cristal vers le voisinage immédiat de la surface et à la formation d'une lacune $V_{Cl}^+$ pouvant piéger l'électron libéré à l'étape 1 et formant ainsi un centre F.

Dans le cas de $Cu_2O$, un mécanisme de formation de centres $V_1$ est illustré sur la figure 1.7. A haute température, l'oxygène moléculaire se transforme en oxygène atomique qui s'ionise en donnant un ion $O^=$ (étape 1) et deux charges positives qui diffusent vers l'intérieur du cristal. Deux ions $Cu^+$, se trouvant au voisinage immédiat de la surface, s'associent avec $O^=$ pour former une molécule de $Cu_2O$. Les étapes suivantes

correspondent à la diffusion d'ions $Cu^+$ du volume du cristal vers la surface et à la formation de lacunes $V_{Cu}^-$. On voit ainsi qu'à toute molécule $Cu_2O$, correspondent deux lacunes $V_{Cu}^-$. Ces lacunes peuvent capturer les deux charges positives libérées à l'étape 1 et former deux centres $V_1$. Ce mécanisme correspond à celui généralement admis [14][15] pour expliquer l'oxydation du cuivre en $Cu_2O$.

Contrairement aux centres colorés formés par irradiation, les centres formés par addition ne peuvent pas être détruits. En effet, à des températures nettement plus basses que celles du recuit, la libération de l'électron (ou du trou) piégé n'est pas suivie par un processus de recombinaison. Cependant, des transformations des centres colorés peuvent avoir lieu. C'est ainsi que les centres F donnent, sous l'effet de l'éclairement, des centres F' (centres F ayant piégé des électrons), M (centres $F+2V_X^+ + \ominus$), R, etc. [16].

La destruction totale des centres F nécessite un recuit des cristaux à de très hautes températures sous de fortes pressions partielles de l'élément électronégatif.

## 5. RELATIONS ENTRE LES CONCENTRATIONS DE DEFAUTS

Dans ce chapitre, nous établirons les relations entre les concentrations des différents défauts ponctuels dans les solides en utilisant exclusivement la loi d'action de masse, ce qui suppose l'existence d'un équilibre thermodynamique du composé. Nous en tirerons ensuite des conclusions concernant les densités des électrons et des trous libres.

### 5.1. Composés stoechiométriques

Considérons le cas d'un composé ionique $M^+X^-$ ou covalent MX. Les densités des différents types de défauts ne sont pas indépendantes. Dans le cas d'un désordre de Frenkel, les concentrations $(M_i)$ et $(V_M)$ sont égales. La réaction de formation d'un tel désordre et la loi d'action de masse correspondante s'écrivent de la façon suivante :

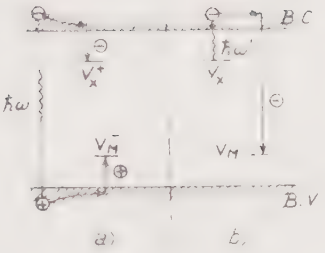



Fig. 1.6 - Représentation schématique de la formation et de la destruction des centres colorés F et $V_1$ ;

a) Formation d'un centre $F \equiv V_X^+ + \ominus$ et d'un centre $V_1 \equiv V_M^- + \oplus$ par absorption d'une radiation $\hbar\omega$.

b) Destruction des centres F et $V_1$ par absorption d'une radiation $\hbar\omega'$.

Fig. 1.7 - Mécanisme possible de formation de centres $V_1$ par addition d'oxygène, dans $Cu_2O$.

$$M_M \rightleftharpoons M_i + V_M \quad (-W_F) \qquad 1.2$$

$$(M_i)\ (V_M) = C_F \exp\ (-\frac{W_F}{k_o T}) \qquad 1.3$$

où $M_M$ désigne un atome M en position normale et $C_F$ une constante dépendant du nombre de sites normaux par $cm^3$ et du nombre de sites intersticiels possibles autour d'un site normal; $W_F$ est l'énergie de formation d'un intersticiel.

Dans le cas d'un désordre de Schottky-Wagner, la réaction de formation des lacunes et la loi d'action de masse correspondante s'écrivent :

$$2V_s + M_M + X_X \rightleftharpoons M_s + X_s + V_M + V_X \quad (-W_S) \qquad 1.4$$

$$(V_M)\ (V_X) = C_S \exp\ (-\frac{W_S}{k_o T}) \qquad 1.5$$

où l'indice s désigne les atomes ou les lacunes à la surface du cristal, $W_S$ l'énergie de formation d'une paire de lacunes dans le volume du cristal et $C_S$ une constante. Pour établir la relation (1.5), on admet que les densités des ions varient très peu.

Les relations (1.3) et (1.5) montrent qu'un composé stoechiométrique a toujours un certain désordre intrinsèque. Un désordre de Frenkel peut ainsi être décrit par la relation suivante :

$$\mathcal{D} = (M_i) = (V_M) = \sqrt{C_F} \exp\ (-\frac{W_F}{2k_o T}) \qquad 1.6$$

L'état d'ionisation des défauts, qui constitue l'une de leurs propriétés essentielles, ne peut être prévue que dans des cas très simples.

Un atome X en position intersticielle ou une lacune $V_M$ se comportent généralement en centres accepteurs. Au contraire, une lacune $V_X$ ou un atome $M_i$ se comportent en centres donneurs.

Suivant la méthode utilisée par Kröger et Vink[1], il est possible d'établir les relations entre les densités des défauts et celles des porteurs libres.

Nous appliquerons cette méthode au cas, le plus fréquemment rencontré, des composés non stoechiométriques.

## 5.2. Composés non stoechiométriques

Un excès ou un défaut d'un des éléments composants d'un semiconducteur ou d'un isolant introduisent des modifications considérables dans leurs propriétés physiques. Dans ce paragraphe, nous traiterons deux cas importants : les cas de composés MX et $M_2X$ avec des défauts de Schottky-Wagner.

### 5.2.1. Cas d'un composé MX

Si un composé MX est en équilibre avec une phase vapeur de même composition, le transfert d'une molécule du cristal vers la phase vapeur ne change pas la stoechiométrie du composé. Si dans la phase vapeur, il y a un excès d'atomes M ou de molécules $X_2$, la composition du cristal se trouve changée.

L'incorporation d'un atome $M_g$ du gaz dans le cristal se traduit, soit par sa mise en position intersticielle $M_i$, soit par la création d'une lacune $V_X$. Les réactions mises en jeu et les lois d'action de masse correspondantes s'écrivent alors :

$$M_g \longleftrightarrow M_M + V_X \; ; \; (V_x) = K_r \, p_M \qquad 1.7$$

ou

$$M_g \longleftrightarrow M_i \; ; \; (M_i) = K_R \, p_M \qquad 1.8$$

où $p_M$ est la pression partielle de l'élément M; $K_r$ et $K_R$ sont des constantes dépendant notamment de la température.

De la même façon, une molécule $(X_2)_g$ de la phase gazeuse peut s'incorporer au réseau. On obtient les réactions et les lois d'action de masse suivantes :

$$\frac{1}{2} (X_2)_g \longleftrightarrow X_X + V_M \; ; \; (V_M) = K_{ox} \, p_{X_2}^{1/2} \qquad 1.9$$

ou

$$\frac{1}{2} (X_2)_g \longleftrightarrow X_i \; ; \; (X_i) = K_{Ox} \, p_{X_2}^{1/2} \qquad 1.10$$

Dans la pratique, un seul type de désordre est prépondérant. Aussi, allons-nous considérer un désordre de Schottky-Wagner en présence d'une impureté donatrice $F_M$ incorporée en position substitutionnelle (cas considéré par Rodot[2]). En admettant, en outre, que la phase vapeur est constituée d'atomes M et de molécules $X_2$, nous pouvons écrire les réactions en jeu et les lois d'action de masse correspondantes de la manière suivante :

$$M_g + \frac{1}{2}(X_2)_g \longleftrightarrow (MX)_g \; ; \; p_M (p_{X_2})^{1/2} = K_1 \qquad 1.11$$

$$M_M \longleftrightarrow M_g + V_M \; ; \; (V_M) = K_2 (p_M)^{-1} \qquad 1.12$$

$$X_X \longleftrightarrow \frac{1}{2}(X_2)_g + V_X \; ; \; (V_X) = K_3 (p_{X_2})^{-1/2} \qquad 1.13$$

$$V_X \longleftrightarrow V_X^+ + \ominus \; ; \; (n)(V_X^+) = K_4 (V_X) \qquad 1.14$$

$$V_M \longleftrightarrow V_M^- + \oplus \; ; \; (p)(V_M^-) = K_5 (V_M) \qquad 1.15$$

$$F_M \longleftrightarrow F_M^+ + \ominus \; ; \; (n)(F_M^+) = K_6 (F_M) \qquad 1.16$$

Les équations (1.11) - (1.13) décrivent l'équilibre entre le cristal et la phase vapeur. C'est le cas aux très hautes températures.

Les équations (1.14) - (1.16) décrivent les processus d'ionisation des défauts et des impuretés; n et p sont les densités respectives des électrons et des trous libres qui sont reliés par l'expression suivante :

$$(n)(p) = K_7 \qquad 1.17$$

Les symboles $K_i$ (i = 1 à 7) sont des constantes d'équilibre. Aux équations (1.11) - (1.17), il faut ajouter l'équation exprimant la neutralité électrique du cristal :

$$(F_M^+) + (V_X^+) + p = (V_M^-) + n \qquad 1.18$$

et celle indiquant que la concentration totale d'impuretés dans le cristal est invariable :

$$(F_M)_{tot} = (F_M) + (F_M^+) \qquad 1.19$$

Le système des 9 équations (1.11) - (1.19) est résolu par la méthode de Brouwer[17] ; l'équation de neutralité (1.18) est remplacée par une équation approchée et les inconnues considérées sont les logarithmes des concentrations suivantes :

$(V_M)$ , $(V_M^-)$ , $(V_X)$ , $(V_X^+)$ , $(F_M)_{tot}$ , $(F_M)$ , $(F_M^+)$ , n et p.

En fixant la température et en admettant $(F_M)_{tot} = 0$, Rodot[2] obtient les résultats portés sur la fig. 1.8 a. Pour la même température, mais avec $F_{Mtot} \neq 0$, il obtient les résultats représentés sur la fig. 1.9 a. Une comparaison entre les deux figures montre que, dans le domaine des basses pressions $p_{X_2}$, le défaut prépondérant est $V_X^+$. L'incorporation d'une impureté donatrice n'a pas d'influence sur la densité des défauts du cristal. Au contraire, lorsque $p_{X_2}$ augmente, l'interaction des impuretés avec les défauts devient importante : la densité $V_X^+$ diminue alors que $V_M^-$ augmente. C'est là une propriété générale des semiconducteurs : la présence d'un donneur tend à réduire les concentrations des autres donneurs et à augmenter celles des accepteurs. La même propriété est valable dans le cas de l'incorporation d'impuretés acceptrices.

Les figures 1.8 b et 1.9 b représentent la variation de log $|n-p|$ en fonction de la pression partielle $p_{X_2}$. Dans le cas de la figure 1.8 b, le cristal pur est intrinsèque dans un large domaine de $p_{X_2}$. Toutefois, il arrive souvent que, pour certaines valeurs des constantes $K_i$, ce domaine se rétrécisse et qu'il soit alors difficile d'obtenir un cristal intrinsèque.

Quant à la figure 1.9 b, elle montre qu'on peut obtenir des concentrations de porteurs libres indépendantes de $p_{X_2}$ (palier P).

La méthode de calcul exposée dans ce chapitre a été appliquée à plusieurs composés usuels. Elle a permis de prévoir

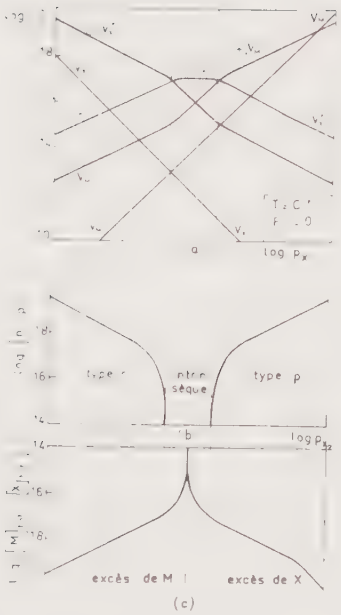



Fig. 1.8 - Composé MX pur avec désordre de Schottky : en fonction de la tension de vapeur $P_{X_2}$ :

a) Concentrations des différentes imperfections;
b) Caractère extrinsèque ou intrinsèque;
c) Ecart par rapport à la stoechiométrie (d'après M. Rodot[2]).

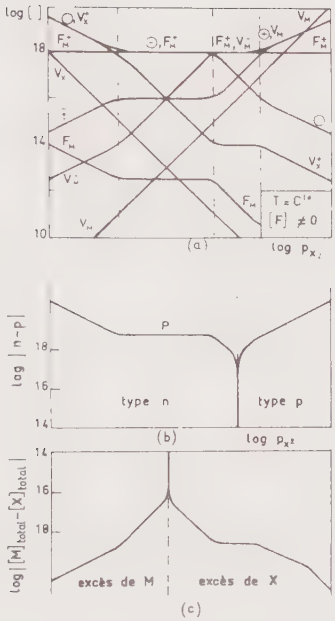



Fig. 1.9 - Composé MX avec désordre de Schottky et donneurs substitutionnels de concentration déterminée (F). En fonction de la tension de vapeur $p_{X_2}$ :

a) Concentration des différentes imperfections;
b) Caractère extrinsèque ou intrinsèque;
c) Ecart par rapport à la stoechiométrie

(d'après M. Rodot[2]).

et de déterminer, d'une manière satisfaisante, les propriétés électriques de composés tels que PbS[18], CdS[19], CdTe[20], GaAs[21], HgTe[22], etc.

### 5.2.2. Cas d'un composé $M_2X$

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, un composé MX pur peut être intrinsèque. Il n'en est pas de même pour les composés $M_\alpha X_\beta$ où $\alpha \neq \beta$.

Considérons un composé $M_2X$ tel que $Cu_2O$ ou $K_2S$, où les défauts prépondérants semblent être de type Schottky-Wagner. Dans l'établissement des réactions en jeu, nous admettrons, comme c'est le cas aux très hautes températures, que le composé est en équilibre avec la phase vapeur.

Les équations qui décrivent cet équilibre sont les suivantes :

- Réaction d'oxydo-réduction : $(V_M) = K_1 (p_{X_2})^{1/4}$ 1.20

- Equilibre entre les défauts : $(V_X)\ (V_M)^2 = K_2$ 1.21

Les équations décrivant l'état d'ionisation des lacunes sont les suivantes :

$$(n)\ (V_X^+) = K_3\ (V_X) \qquad 1.14 \sim 1.22$$

$$(n)\ (V_X^{++}) = K_4\ (V_X^+) \qquad 1.23$$

$$(p)\ (V_M^-) = K_5\ (V_M) \qquad 1.15 \sim 1.24$$

Enfin, l'équation d'équilibre des porteurs libres (1.17) et l'équation de neutralité électrique s'écrivent :

$$(n)(p) = K_7$$

$$p + (V_X^+) + 2(V_X^{++}) = n + (V_M^-) \qquad 1.25$$

Les sept inconnues n, p, $(V_M)$, $(V_M^-)$, $(V_X)$, $(V_X^+)$ et $(V_X^{++})$ peuvent être calculées en fonction des constantes $K_i$ suivant la méthode mentionnée au paragraphe précédent.

Les résultats des calculs, correspondant à des $K_i$ et à une température T donnés, sont portés sur la fig. 1.10[1].

Dans la région I, où la pression partielle $p_{X_2}$ est faible, la densité des lacunes $V_X^+$ est prépondérante et indépendante de $p_{X_2}$. Il en est de même de la densité n des électrons libres. La conductibilité du composé est de type n.

Dans la région II, la densité des lacunes cationiques $V_M^-$ diminue lorsque $p_{X_2}$ augmente. Cette anomalie est due à la relation qui existe entre $(V_M^-)$ et $(V_X^+)$ et qu'on peut déduire des équations (1.20) - (1.24).

Dans les régions III et IV, où la pression $p_{X_2}$ est élevée, le composé devient de type p.

Pour interpréter les résultats expérimentaux, il est important de connaître les lois de variation des concentrations des lacunes et des porteurs libres avec la pression partielle $p_{X_2}$. La résolution du système d'équations (1.20) - (1.25) montre que les concentrations c peuvent s'écrire sous la forme suivante :

$$c = a\ (p_{X_2})^{\alpha} \qquad 1.26$$

où a désigne une constante qui dépend de la température, des énergies d'ionisation ou de formation des lacunes et des porteurs libres, et $\alpha$ un exposant variant entre les valeurs -1/2 et +3/8.

Nous portons sur le tableau 1.1 les valeurs de l'exposant $\alpha$ correspondant aux quatre régions indiquées sur la figure 1.10.

Un calcul basé sur ce modèle physico-chimique a permis à Bloem[23] de tracer, pour $Cu_2O$, les courbes de variation des concentrations des défauts et des porteurs libres en fonction de la pression partielle d'oxygène pendant le recuit (fig. 1.11). On remarque que l'oxyde cuivreux stoechiométrique (point S sur la figure) a une conductivité de type p et que cette conductivité varie suivant la loi (1.26) avec $\alpha = \frac{1}{8}$ pour les hautes pressions et $\alpha = \frac{1}{7}$ pour les pressions moyennes d'oxygène. Cette loi de variation a été vérifiée expérimentalement[24-26]. Toutefois, les domaines de validité, prévus par le calcul, ne correspondent pas à ceux trouvés par l'expérience.

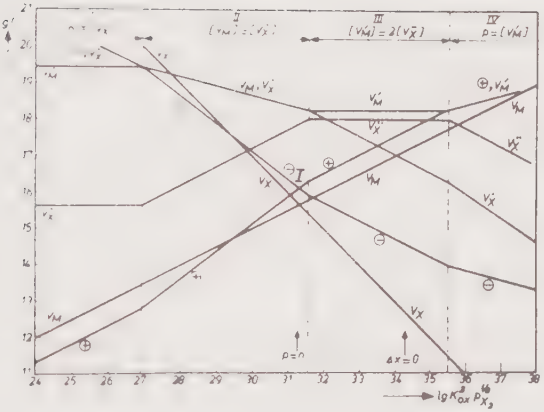


Fig. 1.10 - Concentrations des imperfections et des porteurs libres dans un composé pur $M_2X$ avec désordre de Schottky. Le cas de la figure correspond à l'état d'équilibre entre le cristal et la phase vapeur, aux très hautes températures[1].

$V'_M \equiv V_M^-$ ; $V_X^{\cdot} \equiv V_X^+$ ; $V_X^{\cdot\cdot} \equiv V_X^{++}$.

On remarquera les quatre types d'approximation.

| Concentration c | Exposant $\alpha$ dans $c = a(p_{O_2})^{\alpha}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Région I | Région II | Région III | Région IV |
| n | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{3}{8}$ | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{8}$ |
| p | $+\frac{1}{4}$ | $+\frac{3}{8}$ | $+\frac{1}{4}$ | $+\frac{1}{8}$ |
| $\lvert V_M \rvert$ | $+\frac{1}{4}$ | $+\frac{1}{4}$ | $+\frac{1}{4}$ | $+\frac{1}{4}$ |
| $\lvert V_M^- \rvert$ | 0 | $-\frac{1}{8}$ | 0 | $+\frac{1}{8}$ |
| $\lvert V_X \rvert$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ |
| $\lvert V_X^+ \rvert$ | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{1}{8}$ | $-\frac{1}{4}$ | $-\frac{3}{8}$ |
| $\lvert V_X^{++} \rvert$ | 0 | $+\frac{1}{4}$ | 0 | $-\frac{1}{4}$ |

Tableau 1.1

Variation de l'exposant $\alpha$ correspondant aux quatre régions de la fig. 1.10.
Ex.: dans la région I : $n = a(p_{O_2})^{-1/4}$

$p = a(p_{O_2})^{+1/4}$

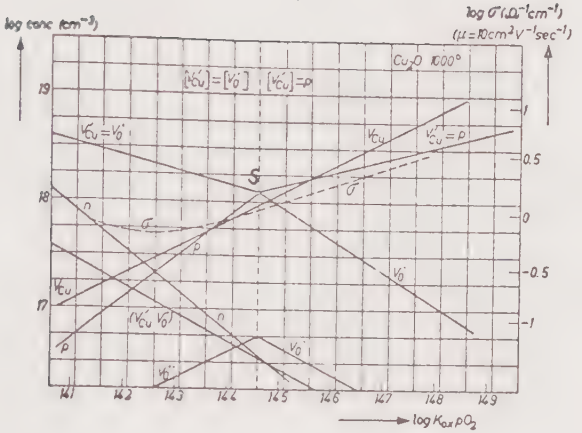



Fig. 1.11 - Concentration des différentes imperfections dans $Cu_2O$ à T = 1000°C, en fonction de la pression partielle d'oxygène [23]. Le point S correspond à l'état stoechiométrique.

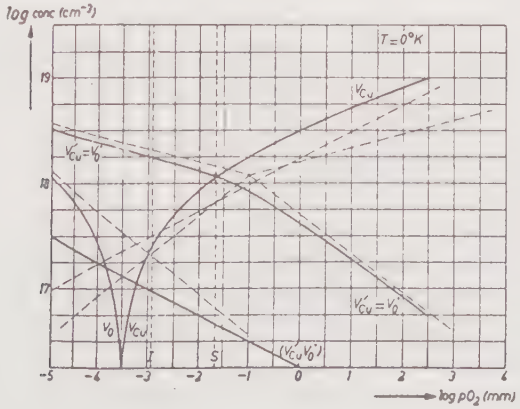



Fig. 1.12 - Concentration des différentes imperfections dans $Cu_2O$ à T = 0 K, en fonction de la pression partielle d'oxygène [23]. Les traits discontinus montrent les concentrations de la figure 1.11.

Cela montre que le modèle développé dans ce chapitre s'avère moins satisfaisant que dans le cas des composés MX.

## 5.3. Etat des composés aux basses températures

Les résultats des paragraphes 5.1 et 5.2 décrivent l'état des composés MX et $M_2X$ en équilibre avec la phase vapeur, c'est-à-dire à des températures généralement très élevées.

Il est important de prévoir les processus de réarrangement interne des cristaux pendant le refroidissement, d'autant plus que la plupart des études expérimentales s'effectuent aux basses et très basses températures.

Deux cas limites peuvent être considérés.

### 5.3.1. Refroidissement infiniment lent

On peut admettre que, dans ce cas, tous les équilibres entre les différentes concentrations des défauts et des porteurs libres ont le temps de s'établir.

L'utilisation des calculs exposés dans les deux chapitres précédents permet de définir l'état des cristaux aux basses et très basses températures.

### 5.3.2. Refroidissement très rapide ou trempe

Dans ce cas, tous les processus relatifs aux déplacements ioniques sont gelés et, en particulier, ceux qui concernent l'interaction de la phase solide avec la phase vapeur, alors que les électrons et les trous peuvent se déplacer; ils tendent à occuper les niveaux d'énergie respectivement les plus bas et les plus hauts, sans que cela soit nécessairement conforme au véritable équilibre électronique aux basses températures. Il en résulte des réarrangements qui dépendent de la vitesse de libération des électrons et des trous à partir des centres localisés. Cette vitesse dépend de la profondeur de ces centres. Si les centres sont suffisamment proches des bandes d'énergie permises, le processus de réarrangement est rapide.

Dans le cas contraire, les électrons et les trous restent piégés. L'état du cristal est alors analogue à celui d'un matériau phosphorescent contenant des pièges profonds.

Les processus d'interaction à courte distance des défauts peuvent provoquer la création de complexes. Ces processus sont généralement lents aux basses températures, car ils impliquent des migrations ioniques mettant en jeu de fortes énergies d'activation.

En admettant que tous les processus de migration ionique sont gelés et que l'équilibre électronique est rapidement atteint, il est possible de calculer la distribution des électrons et des trous dans les niveaux d'énergie correspondant aux défauts ponctuels.

Nous nous bornerons à décrire l'état d'un cristal trempé à T = 0 K. Pour cela, nous nous reportons à la figure 1.10. Les quatre régions correspondent à quatre types d'approximation faites sur la condition de neutralité (1.25).

Dans la région I, la condition de neutralité simplifiée $n = (V_X^+)$, qui a été utilisée pour obtenir l'équilibre à haute température doit être plus exacte. On écrira :

$$n + (V_M^-) = (V_X^+) \qquad 1.27$$

Aux très basses températures, les électrons n sont piégés dans $V_X^+$; on obtient des lacunes neutres dont la concentration $(V_X) = n$. Comme $(V_X^+) > n$, il reste une concentration de lacunes ionisées $(V_X^+) = (V_M^-)$.

Dans les régions II et III, la situation est plus complexe. Toutefois, on remarque que, dans la région II, une partie des centres $V_X^+$ et $V_X^{++}$ piègent des électrons et deviennent $V_X$ et $V_X^+$. Dans la région III, les lacunes $V_M^-$ piègent des trous et deviennent $V_M$.

Dans la région IV, la condition de neutralité (1.25) s'écrit :

$$(V_M^-) = p + 2\,(V_X^{++}) \qquad 1.28$$

Les trous p sont piégés par $V_M^-$. On obtient des

lacunes neutres dont la concentration $(V_M)$ = p. Comme d'autre part, $(V_M^-) > p$, il reste une certaine concentration $(V_M^-) = 2\ (V_X^{++})$.

Le cristal est intrinsèque lorsque p = n (point I de la figure 1.10).

Lorsqu'on élève la température à partir de T = 0 K, les centres $V_X$ peuvent libérer des électrons : le cristal est de type n dans les régions I et II.

Dans les régions III et IV, le cristal est de type p.

Appliquant ces résultats au cas de $Cu_2O$, Bloem[23] a tracé, à T = 0 K, les courbes de variation de la densité des défauts en fonction de la pression partielle d'oxygène $p_{O_2}$ (fig. 1.12). On note que, d'après ces courbes, l'oxyde cuivreux stoechiométrique a une conductivité de type p. Car, lorsqu'on élève la température, les centres $V_{Cu}$ libèrent des trous dans la bande de valence. D'autre part, la concentration totale des défauts demeure supérieure à $10^{17}$ $cm^{-3}$ et peut même atteindre des valeurs de l'ordre de $10^{19}$ $cm^{-3}$.

# CHAPITRE II

## DEFAUTS PONCTUELS ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES DANS LES SOLIDES

### INTRODUCTION

Nous avons discuté, au chapitre précédent, les mécanismes physico-chimiques de création de défauts ponctuels dans les solides. En particulier, nous avons montré que l'étude de ces mécanismes permettait de déterminer la nature, la concentration et l'état d'ionisation de ces défauts, et de prévoir le type de conductivité (type n ou p) du cristal, ainsi que sa variation avec les conditions de préparation.

Après un bref rappel des transitions bande à bande et excitoniques, qui permettent de créer des porteurs et des excitons libres, nous exposerons, dans ce chapitre, les principales méthodes de calcul des niveaux d'énergie qui apparaissent quand on introduit des imperfections dans les solides. On se propose ensuite de discuter les transitions entre ces niveaux et les bandes permises ou entre différents états liés. Nous déduirons, en particulier, la section efficace de photoionisation des imperfections et, dans certains cas, les intensités d'oscillateur des différentes transitions.

Nous rappellerons ensuite les mécanismes d'interaction des porteurs libres et des excitons avec les imperfections cristallines. Puis, nous définirons la mobilité des porteurs libres et les énergies de liaison des complexes exciton-défaut. Les énergies de liaison des défauts ou des complexes exciton-défaut et la section efficace de photoionisation permettront de donner une interprétation de l'allure générale des spectres de photoconductivité extrinsèque.

L'interaction des porteurs libres et des excitons avec les vibrations du réseau sera discutée au chapitre III.

## 1. TRANSITIONS BANDE A BANDE

Les transitions bande à bande se traduisent par la création d'un électron libre dans la bande de conduction et d'un trou libre dans la bande de valence.

En désignant respectivement par $\psi_{v,\underline{k}_t}$ et $\psi_{c,\underline{k}_e}$ les fonctions d'onde de Bloch décrivant l'état d'un trou dans la bande de valence et l'état d'un électron dans la bande de conduction, l'élément de matrice pour une transition bande à bande s'écrit :

$$M_{cv} = \int \psi_{c,\underline{k}_e} \, (e^{i\underline{q}\underline{r}}.\underline{\varepsilon}.\underline{p}) \, \psi_{v,\underline{k}_t} \, d^3\underline{r} \qquad 2.1$$

où $\underline{q}$ est le vecteur d'onde du rayonnement incident, $\underline{\varepsilon}$ son vecteur de polarisation et $\underline{p}$ l'opérateur défini par $\underline{p} = -i\hbar\nabla$; $\underline{k}_e$ et $\underline{k}_t$ désignent respectivement les vecteurs d'onde d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence.

Dans l'approximation dipolaire électrique, on admet que $e^{i\underline{q}\underline{r}} \simeq 1$.

On démontre alors [1] que l'élément de matrice $M_{cv}$ est nul, sauf pour $\underline{k}_e = \underline{k}_t$, définissant ainsi les transitions verticales ou directes.

Le coefficient d'absorption K correspondant s'écrit :

$$K = \frac{4\pi^2 e^2}{nm^2 c\omega} \sum_{\underline{k}} \left| M_{cv}(\underline{k}) \right|^2 \delta(E_c(\underline{k}) - E_v(\underline{k}) - \hbar\omega) \qquad 2.2$$

$E_c - E_v = E_g$ largeur de la bande interdite, n est l'indice de réfraction, m la masse de l'électron, c la vitesse de la lumière dans le vide et $\hbar\omega$ l'énergie des photons incidents.

La fonction $\delta$ exprime le principe de conservation de l'énergie.

Pour calculer la variation du coefficient K au voisinage du seuil $\hbar\omega = E_g$, il suffit de développer l'élément de matrice $M_{cv}(\underline{k})$ autour de $\underline{k} = 0$ :

$$M_{cv}(\underline{k}) = M_{cv}(o) + \underline{k} \, \nabla_{\underline{k}} \, M_{cv}(o) + \ldots \qquad 2.3$$

Lorsque $M_{cv}(o) \neq 0$, les transitions directes sont dites permises. Dans le cas où le premier terme non nul est $\underline{k} \nabla_{\underline{k}} M_{cv}(o)$, les transitions directes sont interdites.

Les transitions sont permises ou interdites suivant la parité des fonctions d'onde à $\underline{k} = 0$.

Dans le cas de bandes paraboliques ayant leurs extrêmums au centre de la zone de Brillouin, le calcul[1] montre que le coefficient d'absorption

$$K_1 \propto (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \qquad 2.4$$

pour les transitions directes permises et

$$K_2 \propto (\hbar\omega - E_g)^{3/2} \qquad 2.5$$

pour les transitions directes interdites.

La figure 2.1 montre la variation de $K_1$ et $K_2$ avec $\hbar\omega$, l'énergie des photons incidents.

Il arrive néanmoins que l'électron et le trou, créés lors d'une transition bande à bande, entrent en interaction coulombienne. Des niveaux d'énergie apparaissent dans la bande interdite : ce sont les niveaux excitoniques.

## 2. TRANSITIONS EXCITONIQUES[1]

Deux approximations sont utilisées dans l'étude des niveaux excitoniques dans les cristaux. La première considère l'exciton comme localisé sur les ions du réseau; la deuxième approximation, au contraire, le considère comme ayant une orbite pouvant couvrir un grand nombre de cellules élémentaires et, par conséquent, comme délocalisé.

### 2.1. Excitons localisés

Deux modèles ont été proposés pour décrire les mécanismes d'absorption des radiations lumineuses par les composés fortement ioniques, tels que les halogénures alcalins : le modèle de transfert d'électron[2-4] et le modèle d'excitation[3-5]. Bien que ces modèles soient sensiblement différents[1], les

résultats obtenus sont comparables. En effet, les énergies de liaison $E_b$ des excitons et les intensités d'oscillateur f des transitions excitoniques sont relativement élevées. C'est ainsi qu'on trouve pour $E_b$ des valeurs comprises entre 0,9 et 1,8 eV environ, et pour f des valeurs variant entre 3,3 et 0,4 par atome. Ces résultats semblent en assez bon accord avec l'expérience, dans le cas des composés fortement ioniques, tels que les halogénures alcalins. Dans les semiconducteurs partiellement ioniques, les modèles de l'exciton localisé ne sont pas adéquats.

## 2.2. Excitons délocalisés

La théorie de l'exciton délocalisé est bien connue depuis les travaux d'Elliott[6], Haken[7] et Nikitine[1]. Nous la rappellerons en insistant particulièrement sur l'énergie de liaison et le coefficient d'absorption.

Dans une transition bande à bande, un électron de masse $m_e^*$ et de vecteur d'onde $\underline{k}_e$ passe de la bande de valence à la bande de conduction. Dans la bande de valence, un trou de masse $m_t^*$ et de vecteur d'onde $\underline{k}_t$ est créé. L'électron et le trou, ainsi créés, sont liés par un potentiel coulombien et forment une paire de particules (l'exciton) qui se déplace dans le cristal avec un vecteur d'onde $\underline{K} = \underline{k}_e - \underline{k}_t$.

Dans ce processus, l'état fondamental du cristal est décrit par une fonction d'onde $\psi_o$ qu'on peut exprimer par un déterminant de Slater et al.[8], construit à partir des fonctions de Bloch de la bande de valence $\psi_{v,\underline{k}_t}(\underline{r})$.

L'état excité est décrit par une fonction d'onde $\psi(\underline{k}_e,\underline{k}_t)$ qu'on obtient en écrivant le déterminant de Slater précédent avec, pour coefficients, les fonctions de Bloch de la bande de conduction $\psi_{c,\underline{k}_e}(\underline{r})$.

La fonction d'onde excitonique est une combinaison linéaire des fonctions $\psi(\underline{k}_e,\underline{k}_t)$ :

$$\psi_{ex} = \sum_{\underline{k}_e,\underline{k}_t} f(\underline{k}_e,\underline{k}_t)\ B\ (\underline{k}_e,\underline{k}_t) \qquad 2.6$$

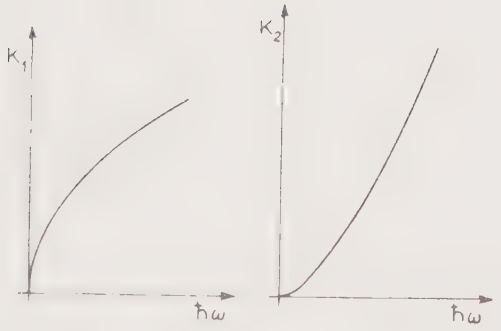



Fig. 2.1 - Variation des coefficients d'absorption $K_1$ et $K_2$ en fonction de l'énergie des photons incidents.

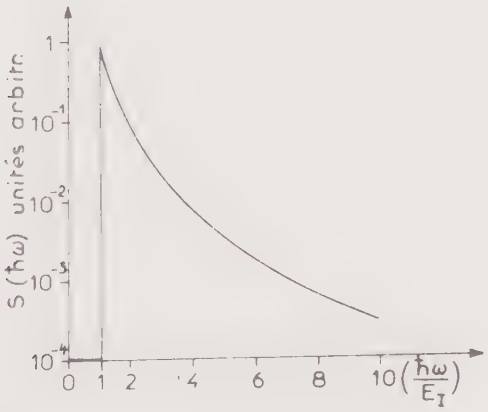



Fig. 2.2 - Spectre d'absorption d'un atome d'hydrogène. $E_I$ désigne l'énergie de photoionisation[10].

Haken a montré[7] que, dans le cas où les bandes de conduction et de valence sont paraboliques, non dégénérées et ayant des extrêmums au centre de la zone de Brillouin, la fonction $f(\underline{k}_e,\underline{k}_t)$ peut être reliée à une fonction d'onde excitonique à deux particules $\psi(\underline{r}_e,\underline{r}_t)$, où $\underline{r}_e$ et $\underline{r}_t$ désignent les vecteurs positions respectifs de l'électron et du trou.

En utilisant un système de coordonnées lié au centre de gravité de l'exciton :

$$\underline{R} = (m_e^*\underline{r}_e + m_t^*\underline{r}_t)(m_e^*+m_t^*)^{-1} \quad \text{et} \quad \underline{r} = \underline{r}_e - \underline{r}_t$$

nous pouvons écrire la fonction $\psi(\underline{r}_e,\underline{r}_t)$ sous la forme suivante :

$$\psi(\underline{r}_e,\underline{r}_t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\underline{K}\underline{R})\, F_{nlm}(\underline{r}) \qquad 2.7$$

Dans cette expression, le terme $\exp.(i\underline{K}\underline{R})$ représente le mouvement de translation de la paire électron-trou avec un vecteur d'onde $\underline{K}$; la fonction $F_{nlm}(\underline{r})$ est une fonction d'onde hydrogénoïde qui dépend des nombres quantiques, principal n, orbital l et magnétique m; elle vérifie l'équation de Schrödinger réduite :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu^*}\nabla_r^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_o r}\right) F_{nlm}(\underline{r}) = E_n F_{nlm}(\underline{r}) \qquad 2.8$$

où $\mu^*$ désigne la masse réduite de l'exciton :

$$\mu^* = m_e^* m_t^* \,(m_e^*+m_t^*)^{-1}$$

En prenant l'état fondamental du cristal à E = 0 et K = 0, l'énergie d'un niveau excitonique s'écrit :

$$E_n = E_g - \frac{\mu^* e^4}{2\hbar^2\varepsilon_o^2}\frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^*+m_t^*)} \qquad 2.9$$

$E_g$ est la largeur de la bande interdite au centre de la zone de Brillouin et le dernier terme représente l'énergie cinétique du centre de masse.

L'énergie de liaison d'un exciton n s'écrit :

$$E^{e}_{b,n} = - \frac{\mu^{*} e^{4}}{2\hbar^{2} \varepsilon_{o} n^{2}} \qquad 2.10$$

Cette énergie est reliée à la constante de Rydberg excitonique $R_e$ :

$$E^{e}_{b,n} = - \frac{R_e hc}{n^2} \qquad 2.11$$

On définit un rayon excitonique $r_{ex}(n)$ par la relation suivante :

$$r_{ex}(n) = \frac{e^2}{2\varepsilon_o R_e hc} n^2 = a_o \frac{\varepsilon_o m_o}{\mu^{*}} n^2 \qquad 2.12$$

où $a_o$ est le rayon de Bohr de l'atome d'hydrogène et $m_o$ la masse de l'électron au repos.

2.2.1. Transitions vers les niveaux excitoniques

L'élément de matrice définissant les transitions à des niveaux excitoniques a une forme analogue à celle définissant les transitions bande à bande (rel. 2.1). Suivant les valeurs de $\underline{K}$, vecteur d'onde de l'exciton et de $\Delta K$, on définit deux classes de spectres excitoniques [1].

2.2.1.1. Spectres de première classe [1] [6]

Les spectres de première classe correspondent aux transitions ayant lieu conformément aux règles de sélection $\underline{K} = 0$ et $\Delta K = 0$.

On démontre alors que seuls sont formés des excitons de symétrie S et que l'intensité d'oscillateur correspondante est de l'ordre de :

$$f = 10^{-2} \text{ à } 10^{-3} \text{ par cellule élémentaire} \qquad 2.13$$

Le coefficient d'absorption est de l'ordre de $10^5$ $cm^{-1}$

Le spectre excitonique est formé d'une série hydrogénoïde de raies dont le nombre d'onde $\nu_n$ vérifie la relation suivante :

$$n \quad \nu_n = \nu_\infty - \frac{R_e}{n^2} \quad \text{avec } n = 1, 2, 3, \ldots \qquad 2.14$$

où $\nu_\infty = \frac{E_g}{hc}$ . Lorsque $\nu > \nu_\infty$, le coefficient d'absorption varie comme $E^{1/2}$, $(E = h\nu)$.

2.2.1.2. Spectres de deuxième classe[1][6]

Lorsque l'élément de matrice est nul pour $\underline{K} = 0$, Elliott[6] a montré qu'une autre classe de transitions est possible, dans l'approximation dipolaire électrique. Les règles de sélection s'écrivent : $\Delta K = 0$ et $\underline{K} \neq 0$, mais petit.

On démontre alors que les excitons formés sont de symétrie P.

Une série hydrogénoïde de raies, analogue à celle décrite par la relation (2.14) est obtenue. La transition vers l'état n = 1 est interdite.

L'intensité d'oscillateur et le coefficient d'absorption sont généralement $10^3$ fois plus faibles que dans le cas des transitions de première classe.

Le spectre excitonique est suivi d'un spectre continu; lorsque $\nu > \nu_\infty$ , le coefficient d'absorption varie comme $E^{3/2}$.

3. THEORIES DES NIVEAUX D'ENERGIE DUS AUX IMPERFECTIONS

La détermination des niveaux d'énergie localisés, introduits dans un réseau cristallin par des impuretés ou des défauts, est nécessaire pour l'interprétation des spectres d'absorption et de photoconductivité extrinsèques. C'est pourquoi, nous examinerons, dans ce paragraphe, les principales théories des niveaux d'énergie dus aux imperfections dans les milieux cristallins.

Toute étude théorique des niveaux localisés nécessite la connaissance des fonctions d'onde de ces niveaux et, par là même, celle de la forme du potentiel perturbateur des imperfections. Pour résoudre ce problème, deux modèles ont été le plus souvent considérés.

Le premier modèle, adopté surtout pour les semiconducteurs, tels que le germanium et le silicium, considère le centre d'impureté ou le défaut comme une charge ponctuelle fixe en interaction coulombienne avec une charge mobile de

signe opposé, dans un milieu diélectrique continu. Les calculs, basés sur ce modèle ou sur d'autres versions plus élaborées de ce modèle, ont pu rendre compte, d'une façon satisfaisante, des niveaux peu profonds (quelques centièmes d'eV de la bande de conduction ou de valence); mais ils donnent des résultats en moins bon accord avec l'expérience dans le cas de centres profonds (quelques dixièmes d'eV).

Le deuxième modèle, appliqué aux centres colorés, considère le centre d'impureté ou le défaut comme une "cavité vide" de rayon fini, égal à la distance interatomique dans le réseau, plongée dans un milieu diélectrique et provoquant une polarisation et une relaxation locales du réseau. Les travaux basés sur ce modèle ont permis de décrire correctement les résultats expérimentaux obtenus avec les halogénures alcalins.

Bien que le passage d'un modèle à l'autre soit possible, nous n'avons trouvé aucune étude de la corrélation entre les deux modèles. Cette lacune constitue un handicap sérieux, surtout lorsqu'il s'agit de décrire les centres profonds dans les semiconducteurs.

Nous nous contenterons de discuter le premier modèle.

### 3.1. Transitions optiques entre un centre localisé et une bande permise

#### 3.1.1. Modèle de Burstein et al.[9]

Le modèle le plus simple d'un centre d'impureté ou d'un défaut est celui qui a été proposé par Burstein et al.[9]. Ces auteurs considèrent le système formé par une impureté et une charge électrique qui lui est liée, comme équivalent à un atome d'hydrogène plongé dans un milieu homogène et isotrope de constante diélectrique $\varepsilon_0$. Comme ce système se trouve dans un réseau periodique, la charge électrique (électron ou trou) est caractérisée par une masse effective différente de la masse de l'électron au repos.

Le spectre d'énergie $E_n$ de ce système, ainsi que la section efficace de photoionisation $S(\hbar\omega)$ de l'impureté sont alors analogues à ceux de l'atome d'hydrogène[10] (fig. 2.2) :

$$S(\hbar\omega) = S_o \left(\frac{E_I}{\hbar\omega}\right)^{7/2} \qquad 2.15$$

où $S_o$ est une constante, $E_I$ l'énergie d'ionisation de l'impureté et $\hbar\omega$ l'énergie des photons incidents.

Toutefois, d'après ce modèle, aucune différence ne devrait exister entre les centres d'impuretés de natures différentes, qui seraient introduits dans le même cristal. Un tel résultat n'est pas vérifié expérimentalement.

3.1.2. Approximation de la masse effective (A.M.E.)

Pour lever le désaccord entre la théorie et l'expérience, Kohn[11] a proposé une version plus élaborée du modèle de Burstein et al., qui tiendrait mieux compte de la théorie des bandes. Cet auteur admet, en effet, que la fonction d'onde $\psi(\underline{r})$ d'un centre d'impureté est formée d'une combinaison linéair des fonctions de Bloch $\psi_{n,\underline{k}}(\underline{r})$, où n désigne la bande d'énergie à considérer et $\underline{k}$ le vecteur d'onde du porteur libre dans cette bande :

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{n,\underline{k}} A_n(\underline{k})\ \psi_{n,\underline{k}}(\underline{r}) \qquad 2.16$$

et

$$\psi_{n,\underline{k}}(\underline{r}) = U_{n,\underline{k}}(\underline{r})\ \exp(i\underline{k}.\underline{r}) \qquad 2.17$$

Dans l'expression (2.16), les coefficients $A_n(\underline{k})$ sont, dans l'approximation de la masse effective, les transformées de Fourier de fonctions $F(\underline{r})$ hydrogénoïdes vérifiant l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2 - \frac{e^2}{\varepsilon_o r}\right) F(\underline{r}) = E\ F(\underline{r}) \qquad 2.18$$

où $m^*$ est la masse effective du porteur de charge et $\varepsilon_o$ la constante diélectrique statique du réseau.

Pour l'état fondamental, la fonction d'onde normalisée s'écrit :

$$F(r) = \frac{1}{(\pi a^{*3})^{1/2}}\ \exp\left(-\frac{r}{a^*}\right) \qquad 2.19$$

où $a^*$ est le rayon de Bohr effectif :

$$a^* = \frac{\hbar^2 \varepsilon_o}{m^* e^2} \qquad 2.20$$

Le spectre des énergies, calculé à partir de l'équation (2.18), est un spectre hydrogénoïde, analogue à celui trouvé par Burstein et al.[9]. Il est décrit par la relation :

$$E_n = E_c - \frac{1}{n^2} \frac{m_e^* e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_o^2} \quad , \; n = 1, 2, \ldots \qquad 2.21$$

pour les niveaux donneurs. Dans cette relation, $E_c$ désigne l'énergie au bas de la bande de conduction et $m_e^*$ la masse effective des électrons. Les états excités d'un centre donneur sont situés entre l'état fondamental de ce centre et le bas de la bande de conduction (cf. fig. 2.3).

Pour les niveaux accepteurs, le spectre d'énergie s'écrit :

$$E_{n'} = E_v + \frac{1}{n'^2} \frac{m_t^* e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_o^2} \quad , \; n' = 1, 2 \ldots \qquad 2.22$$

où $E_v$ est l'énergie au sommet de la bande de valence et $m_t^*$ la masse effective des trous.

Les états excités d'un centre accepteur sont situés entre le niveau fondamental de ce centre et le sommet de la bande de valence (cf. fig. 2.3).

Les transitions optiques entre un niveau localisé et une bande permise provoquent la création de porteurs libres. La section efficace de photoionisation $S(\hbar\omega)$, correspondant à ces transitions a été calculée par Eagles[12] et Dumke[13] à partir du modèle de Kohn[11].

Pour illustrer les résultats de ces calculs, nous considérons le cas des transitions d'électrons d'un niveau accepteur d'énergie de liaison $E_A$ vers une bande de conduction de symétrie sphérique.

On montre[12], dans ce cas, que $S(\hbar\omega)$ est donnée par l'expression :

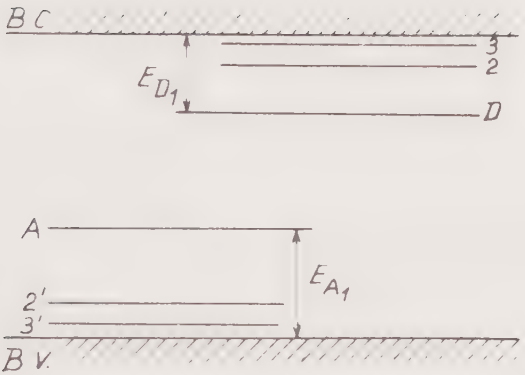



Fig. 2.3 - Positions des niveaux donneurs D et accepteurs A. $E_{D_1}$ et $E_{A_1}$ désignent les états fondamentaux respectifs de D et de A; les chiffres 2,3 et 2',3' désignent des états excités de D et de A.

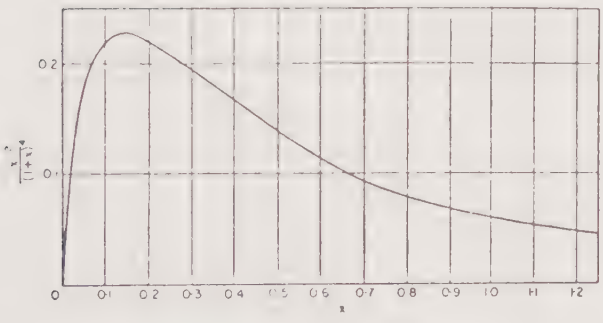



Fig. 2.4 - Représentation de la fonction $f(x) = \frac{x^{1/2}}{(1+x)^4}$, où $x = \left(\frac{m_e^*}{m_t^*}\right) \frac{\hbar\omega - E_g + E_A}{E_A}$ ; (12).

$$S(\hbar\omega) = \frac{128\pi e^2\hbar^3}{ncm^2(\hbar\omega)E_A}\frac{m_e^*}{m_t^*}\left|P_{cv}(o)\right|^2\frac{x^{1/2}}{(1+x)^4}\ cm^2 \qquad 2.23$$

où
$$x = \frac{m_e^*}{m_t^*}\frac{\hbar\omega - E_g + E_A}{E_A} \qquad 2.24$$

Les symboles n, c, m, $E_g$ ont la même signification que dans l'expression (2.2); $P_{cv}(o)$ est l'élément de matrice des transitions bande à bande, écrit sous la forme :

$$P_{cv}(o) = \langle\psi_{c,o}\left|\underline{\varepsilon}.\nabla\right|\psi_{v,o}\rangle \qquad 2.25$$

où $\psi_{c,o}$ et $\psi_{v,o}$ sont les fonctions de Bloch respectives de la bande de conduction et de la bande de valence et $\underline{\varepsilon}$ le vecteur polarisation du rayonnement incident.

L'expression (2.23) appelle trois remarques :

- $S(\hbar\omega)$ est d'autant plus faible que l'énergie de liaison du centre localisé, $E_A$, est plus élevée.

- La variation de $S(\hbar\omega)$ avec l'énergie des photons incidents est en majeure partie exprimée par le facteur $f(x) = \frac{x^{1/2}}{(1+x)^4}$.

Comme on le note sur la fig. 2.4, la fonction f(x) atteint son maximum pour des énergies $\hbar\omega$ supérieures au seuil d'absorption $\hbar\omega_g = E_g - E_A$.

- $S(\hbar\omega)$ varie, approximativement, comme $(\frac{m_e^*}{m_t^*})^{3/2}$. Dans le cas des transitions d'électrons entre la bande de valence et un niveau donneur, la section efficace $S'(\hbar\omega)$ est proportionnelle à $(\frac{m_t^*}{m_e^*})^{3/2}$. Il en résulte que dans le cas où $m_e^* \neq m_t^*$, $S(\hbar\omega)$ et $S'(\hbar\omega)$ sont différentes.

Les calculs, effectués par Kohn, Dumke et Eagles, ont permis de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus avec les impuretés peu profondes[11-13]. Toutefois, dans le cas de niveaux d'énergie profonds (quelques dixièmes d'eV), les résultats de ces calculs sont moins satisfaisants.

Pour comprendre la non validité de l'approximation de la masse effective pour les niveaux profonds, il suffit de rappeler que, dans cette approximation, l'électron d'impureté est décrit par un Hamiltonien à une particule, contenant un potentiel perturbateur de type coulombien. Un tel type de potentiel n'est pas adéquat au voisinage immédiat d'un centre localisé, où les effets de polarisation et de relaxation sont importants.

Pour résoudre cette difficulté, certains auteurs[14][15] ont proposé des modifications au modèle de Kohn[11], qui permettraient de trouver des fonctions d'onde adéquates pour le calcul de la section efficace de photoionisation des centres profonds.

Parmi ces modèles, citons ceux proposés par Lucowsky[14] et par Bebb et Chapman[15].

### 3.1.3. Modèle de Lucovsky[14]

Le modèle de Lucovsky est valable, pour les niveaux très profonds. D'après ce modèle, l'augmentation de l'énergie de liaison de l'état fondamental par rapport à l'énergie obtenue dans l'A.M.E., est attribuée exclusivement au potentiel local de l'imperfection. Pour décrire ce potentiel, Lucovsky considère une fonction delta, dont la valeur maximum est ajustée pour reproduire l'énergie de liaison déterminée expérimentalement.

La fonction d'onde de l'état fondamental de l'imperfection, pour un potentiel décrit par une fonction $\delta$, est donnée par :

$$\psi(r) = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{e^{-\alpha r}}{r} \quad , \; r > 0 \qquad 2.26$$

où $\alpha$ est un paramètre relié à l'énergie de liaison observée $E_{obs}$ et à la masse effective de l'électron $m_e^*$ par l'expression :

$$\alpha = \left| \frac{2m_e^*}{\hbar^2} E_{obs} \right|^{1/2} \qquad 2.27$$

L'état excité, qui se situe dans le continuum, est représenté par une combinaison linéaire d'ondes planes.

Lucovsky trouve alors une section efficace de photo-ionisation $S(\hbar\omega)$ de la forme :

$$S(\hbar\omega) = C \frac{E_{obs}^{1/2}(\hbar\omega - E_{obs})^{3/2}}{(\hbar\omega)^3} \text{ cm}^2 \qquad 2.28$$

où C est une constante ayant la dimension : énergie x $cm^2$.

Cette fonction est représentée sur la figure 2.5. Elle correspond au cas du silicium dopé à l'indium. On note qu'elle est nulle pour $\hbar\omega \leq E_{obs}$, atteint son maximum pour $\hbar\omega = 2\ E_{obs}$, puis décroît comme $(\hbar\omega)^{-3/2}$ dans la région des grandes énergies.

Bien que l'expression (2.28) décrive d'une façon satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus avec le silicium dopé à l'indium (cf. fig. 2.5), elle ne semble pas s'appliquer à d'autres semiconducteurs.

D'autre part, il est évident que l'intensité d'oscillateur, dans le modèle de Lucovsky, pour une transition entre le niveau fondamental de l'impureté et la bande de valence ou de conduction, est égal à 1; en effet, l'existence d'un seul état lié (l'état fondamental) entraîne que toute l'intensité est comprise dans la transition vers les bandes permises.

### 3.1.4. Modèle de Bebb et Chapman[15]

Le modèle, proposé par Bebb et Chapman, ignore la forme du potentiel perturbateur local et, par conséquent, la forme des fonctions d'onde au voisinage immédiat de l'ion d'impureté ou du défaut.

Pour justifier cette approximation, il suffit de remarquer que, dans beaucoup d'applications et notamment dans le calcul des éléments de matrice pour les transitions dipolaires électriques, seule est nécessaire la connaissance de la forme asymptotique des fonctions d'onde (transitions ayant lieu pour $\underline{k}$ petit, donc pour $\underline{r}$ grand).

Au lieu de résoudre l'équation de l'A.M.E. (2.18) pour obtenir le spectre des énergies $E_n$ (rel. 2.21 et 2.22), on admet que cette équation est valable pour des distances r

grandes et on la résoud pour la forme asymptotique de $F(\underline{r})$ correspondant à la valeur observée $E_{obs}$ de l'énergie de l'état fondamental. La méthode de calcul ainsi utilisée est appelée "Méthode du Défaut Quantique"[16]. Cette méthode permet de déterminer, avec une bonne approximation, les fonctions d'onde électroniques sans qu'il soit nécessaire de connaître le potentiel local, ni d'admettre la validité de l'A.M.E. au voisinage immédiat de l'imperfection cristalline.

Pour préciser le rôle joué par la valeur expérimentale de l'énergie $E_{obs}$, on remarquera que la partie radiale de la fonction $F(\underline{r})$ vérifie l'équation bien connue en physique atomique :

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2}{r}\right) P(r) = \frac{1}{\nu^2} P(r) \qquad 2.29$$

Dans cette équation, la longueur est exprimée en rayons de Bohr $a^*$ donnés par la relation (2.20) et l'énergie est exprimée en Rydbergs effectifs $R^* = \frac{e^2}{2\varepsilon_o a^*}$ ; l est le nombre quantique orbital et $(-\frac{1}{\nu^2})$ est l'énergie observée $E_{obs}$.

On montre[15] que la fonction d'onde de l'état fondamental du niveau d'impureté, supposé de symétrie s, s'écrit :

$$P_\nu(r) = N(\nu) \left(\frac{r}{a^*}\right)^{\nu-1} \exp\left(-\frac{r}{\nu a^*}\right) \qquad 2.30$$

$N(\nu)$ est un facteur de normalisation[17] égal à :

$$N(\nu) = \left(\frac{2}{\nu}\right)^\nu \left| (\nu a^*)^{3/2}\, \zeta(\nu)\, \Gamma(\nu) \right|^{-1} \qquad 2.31$$

et

$$\nu = - \left| \frac{R^*}{E_{obs}} \right|^{1/2} \qquad 2.32$$

$\zeta(\nu)$ est un facteur de correction, différent de l'unité, dans le cas où le "défaut quantique" $\mu(n,l)$ défini par :

$$\mu(n,l) = n - \nu \qquad 2.33$$

varie avec le nombre quantique principal n d'une série hydrogénoïde.

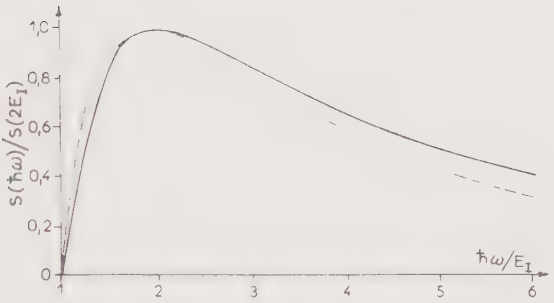



Fig. 2.5 - Représentation de la variation de la section efficace de photoionisation normalisée en fonction de $(\frac{\hbar\omega}{E_I})$, (——). (---) courbe expérimentale obtenue pour le silicium dopé à l'indium[14].

Les états excités du niveau d'impureté sont décrits par des fonctions hydrogénoïdes analogues à celles de Kohn[11].

Le continuum est décrit par une fonction d'onde d'un atome à un électron[15].

Le calcul de la section efficace de photoionisation[15] montre que $S(\hbar\omega)$ dépend du paramètre $\nu$ et du "défaut quantique" $\mu(n,l)$. A titre d'exemple, nous portons, sur la figure 2.6, le rapport $\frac{S(\hbar\omega)}{\nu^2}$ en fonction de $\frac{\hbar\omega}{E_{obs}}$ pour $\mu = 0$. On remarque que, au voisinage du seuil de photoionisation ($\frac{\hbar\omega}{E_{obs}} = 1$), la valeur de $S(\hbar\omega)$ diminue avec $\nu$. La probabilité de photoionisation d'un centre d'impureté est d'autant plus faible que ce centre est plus profond. De plus, lorsque $\nu$ diminue, c'est-à-dire quand l'énergie de liaison observée $E_{obs}$ augmente par rapport à l'énergie hydrogénoïde $E_{n=1}$, le maximum de $S(\hbar\omega)$ se déplace vers les grandes énergies $\hbar\omega$, et la variation de $S(\hbar\omega)$ avec $\hbar\omega$ devient plus lente. Il en résulte que, pour les centres profonds, $S(\hbar\omega)$ demeure relativement élevée pour $\hbar\omega >> E_{obs}$, contrairement au cas des centres peu profonds. On peut donc s'attendre à ce qu'un centre profond donne lieu à une photoconductivité extrinsèque dans un domaine d'énergie $\hbar\omega$ plus grand que pour un centre peu profond.

Le modèle de Bebb et Chapman a permis de rendre compte, d'une façon satisfaisante, des résultats expérimentaux obtenus avec le silicium dopé par des impuretés du groupe III[18] le germanium dopé au mercure[19] et l'arséniure de gallium dopé au manganèse[20]. Dans tous ces cas, les énergies de liaison ne dépassent guère la valeur de 0,15 eV environ. Pour des énergies plus élevées, telles que celles des centres colorés, le modèle de Bebb et Chapman conduit à des résultats moins satisfaisants.

### 3.2. Transitions entre différents centres localisés

Lorsqu'un semiconducteur est dopé par des impuretés donnant lieu à plusieurs niveaux d'énergie distincts, des transitions optiques entre ces niveaux sont possibles. Ces

transitions peuvent être classées en deux catégories, suivant qu'elles conduisent ou non à la création de porteurs libres (ou quasi-libres).

Dans la première catégorie, on peut classer les transitions entre les différents niveaux introduits dans les semiconducteurs par des impuretés bivalentes ou trivalentes. Par exemple, dans le germanium, le cuivre donne lieu à trois niveaux accepteurs[21] et le zinc à deux niveaux accepteurs[22]. Dans ce cas, des bandes de photoconductivité, correspondant à des transitions entre ces niveaux, ont été observées[22].

Cette photoconductivité a été expliquée par un mécanisme de saut d'un électron entre des ions adjacents. Aucune étude théorique n'a été effectuée, à notre connaissance, sur ces transitions.

Dans la deuxième catégorie, on peut classer les transitions entre donneurs et accepteurs. Ces transitions sont invoquées, le plus souvent, pour expliquer certaines structures apparaissant dans les spectres de photoluminescence de composés tels que CdS, ZnS, GaAs, GaP, etc.[23]. La théorie de ces transitions a été faite, notamment par Williams[24], dans l'approximation de la masse effective.

Toutes les transitions entre différents centres localisés se produisent, généralement, lorsque les fonctions d'onde associées à ces centres se recouvrent, donc pour des concentrations d'imperfections suffisamment élevées. A titre d'exemple, les concentrations sont de l'ordre de $10^{16}$ à $10^{17}$ $cm^{-3}$ pour le germanium dopé au zinc et à l'antimoine[22]. Toutefois, on peut aussi observer ces transitions sans qu'il y ait recouvrement[23].

### 3.2.1. Energie des transitions entre un donneur et un accepteur

Dans ce paragraphe, nous nous bornerons au rappel des principaux résultats de la théorie de Williams[24] des transitions entre un donneur et un accepteur. En effet, nous aurons ultérieurement besoin de ces résultats, lors de la discussion des spectres de photoconductivité de $Cu_2O$.

Fig. 2.6 - Variation de la section efficace de photoionisation normalisée en fonction de $(\frac{\hbar\omega}{E_{obs}})$ ; $E_{obs}$ = énergie de photoionisation observée expérimentalement (d'après Bebb et al.[15]).

A chaque paire, formée d'un donneur et d'un accepteu correspondent plusieurs types d'états électroniques.

a) L'état fondamental d'un semiconducteur ayant des concentrations équivalentes de donneurs et d'accepteurs est caractérisé par la présence de ces imperfections à l'état ionisé. On peut représenter cet état par les schémas suivants

⊞ pour le donneur ionisé ; ⊟ pour l'accepteur ionisé.

b) Dans un semiconducteur compensé (cas a), dans lequel on injecte, par des moyens optiques ou électriques, des charges de même signe, par exemple des électrons, ces charges peuvent occuper des états liés d'une paire donneur-accepteur. La même situation peut être réalisée dans un semiconducteur faiblement compensé. Par exemple, dans le cas d'un semiconducteur de type p, le système formé par un accepteur ionisé, un électron et un donneur ionisé peut être représenté par le schéma :

c) Par photoexcitation ou par injection d'électrons et de trous, ces charges peuvent être dans des états liés d'une paire donneur-accepteur. Cette paire est alors à l'état neutre; elle est dans un état excité qui peut être considéré, soit comme un exciton lié à un donneur et un accepteur, tous deux ionisés, soit comme un accepteur neutre et un donneur neutre interagissant l'un avec l'autre. Le choix de l'un ou l'autre de ces deux modèles dépend du rapport des intensités respectives de l'interaction électron-trou et de l'interaction entre un électron et un donneur ou entre un trou et un accepteur. On peut représenter ce complexe à quatre particules par le schéma :

Les principales transitions électroniques entre donneurs et accepteurs se font entre ces trois types d'états d'énergie.

Des transitions entre le premier type et le troisième type d'états d'énergie correspondent, soit à la création ou l'annihilation d'excitons liés, soit au transfert d'électrons entre un accepteur et un donneur.

Dans la présentation des résultats des calculs de Williams[24], nous distinguerons les cas d'un semiconducteur covalent tel que le germanium et le silicium et d'un composé entièrement ou partiellement ionique tel que les composés II-VI ou III-V.

Dans un semiconducteur covalent, on utilise la constante diélectrique statique $\varepsilon_o$ pour décrire l'état fondamental et les états excités d'un donneur et d'un accepteur. Dans ce cas, les énergies de transition donneur-accepteur pour la photoexcitation et pour la désexcitation radiative sont égales à :

$$\Delta E = E_g + (E^o_{D,n} + E^o_{A,n'}) + J + \frac{e^2}{\varepsilon_o R} \qquad 2.34$$

Dans cette relation, $E_g$ est la largeur de la bande interdite; $E^o_{D,n}$ et $E^o_{A,n'}$ sont les énergies d'ionisation respectives d'un donneur à l'état n et d'un accepteur à l'état n', données par des expressions analogues à (2.21) et (2.22) :

$$E^o_{D,n} = -\frac{1}{n^2}\frac{m^*_e e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_o^2} \qquad 2.35$$

$$E^o_{A,n'} = -\frac{1}{n'^2}\frac{m^*_t e^4}{2\hbar^2 \varepsilon_o^2} \qquad 2.36$$

J est l'intégrale de recouvrement, représentant l'énergie de cohésion d'une paire donneur-accepteur à l'état excité; R est la distance entre un donneur et un accepteur.

L'expression (2.34) est obtenue par la théorie des perturbations au premier ordre. Elle ne tient compte ni de l'interaction de Van der Waals, ni des phonons du réseau. Elle n'en constitue pas moins une bonne approximation.

Dans la limite de non recouvrement des fonctions d'onde des niveaux d'impureté, J = 0; on obtient la relation

bien connue, utilisée pour identifier les paires donneur-accepteur à partir des spectres de luminescence[25].

On a porté, sur la figure 2.7, les niveaux donneurs D et accepteurs A, ainsi que les transitions entre ces niveaux. On remarquera que l'interaction entre un donneur et un accepteur a pour effet de déplacer les niveaux A et D vers les bandes permises les plus proches.

Dans un composé partiellement ou entièrement ionique, le choix de la constante diélectrique dépend du rapport de la période $\tau_e$ du mouvement orbital de l'électron ou du trou autour de l'imperfection et de la période $\tau_L$ des modes polaires du réseau. Lorsque $\frac{\tau_e}{\tau_L} > 1$, la polarisation ionique du réseau suit le mouvement orbital. On utilise alors la constante diélectrique statique $\varepsilon_o$. Lorsque $\frac{\tau_e}{\tau_L} < 1$, la polarisation du réseau s'établi conformément à la distribution stationnaire des électrons dans le niveau d'énergie occupé. Dans ce cas, Lehovec[26] et Curie[2] ont montré que, dans les énergies de liaison des donneurs et des accepteurs, le facteur $\varepsilon_o^2$ doit être remplacé par le produit $\varepsilon_e^* \varepsilon_\infty$ où $\varepsilon_\infty$ est la constante diélectrique optique et $\varepsilon_e^*$ une constante effective donnée par la relation :

$$\frac{1}{\varepsilon_e^*} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_o}\right) \frac{11}{16} \qquad 2.37$$

Comme on l'a déjà mentionné, l'énergie de polarisation du réseau intervient dans le cas où un niveau localisé est occupé par un électron. En d'autres termes, si $\frac{\tau_e}{\tau_L} < 1$, l'énergie de l'état donneur ou accepteur dépend de l'occupation de ces états. Cet effet explique le déplacement de Stockes de la bande d'émission par rapport à la bande d'absorption.

Dans un semiconducteur compensé à l'état fondamental, la polarisation du réseau dans une région occupée par une paire donneur-accepteur résulte de l'attraction coulombienne entre le donneur et l'accepteur, réduite par la constante diélectrique statique $\varepsilon_o$. Dans les états excités, cette polarisation dépend de l'occupation de ces états. On montre que, dans ce

cas[23], l'énergie de photoexcitation, c'est-à-dire l'énergie de transition d'un électron de l'accepteur vers le donneur, dans la limite de non-recouvrement des fonctions d'onde, s'écrit :

$$\Delta E_{ab} = E_g + (E^o_{D,n} + E^o_{A,n'}) + \frac{e^2}{R}\left(\frac{2}{\varepsilon_o} - \frac{1}{\varepsilon_\infty}\right) \qquad 2.38$$

L'énergie de transition pour la recombinaison radiative s'écrit :

$$\Delta E_{ém} = E_g + (E^\infty_{D,n} + E^\infty_{A,n'}) + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty R} \qquad 2.39$$

Dans cette expression, les énergies $E^\infty_{D,n}$ et $E^\infty_{A,n'}$ sont données respectivement par les relations :

$$E^\infty_{D,n} = -\frac{1}{n^2}\frac{m^*_e e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^*_e \varepsilon_\infty} \qquad 2.40$$

$$E^\infty_{A,n'} = -\frac{1}{n^2}\frac{m^*_t e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^*_e \varepsilon_\infty} \qquad 2.41$$

A titre d'exemple, pour un semiconducteur ayant $10^{18}$ imperfections par $cm^3$, des porteurs de charge de masse effective égale à celle de l'électron libre et des constantes diélectriques $\varepsilon_o = 7{,}5$ et $\varepsilon_\infty \simeq 6{,}5$, le déplacement de Stockes serait de l'ordre de :

$$\Delta E_{ab} - \Delta E_{ém} \simeq 0{,}1 \text{ eV}.$$

Cet exemple pourrait correspondre au cas de $Cu_2O$ si les imperfections dans ce composé étaient hydrogénoïdes.

### 3.2.2. Eléments de matrice de transition

Les éléments de matrice de transition ont été calculés par Williams[23] et Callaway[28] dans l'hypothèse que l'électron initialement lié au donneur est transféré sur un accepteur. Ce cas est analogue à celui du transfert d'un électron de l'accepteur vers le donneur.

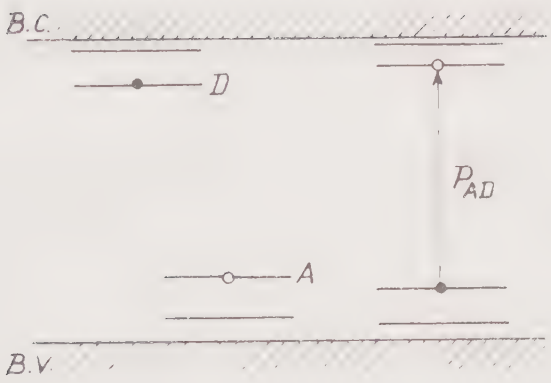



Fig. 2.7 - Niveaux donneurs D et accepteurs A et transitions $P_{AD}$ entre ces niveaux.
• = un électron ; ∘ = un trou.

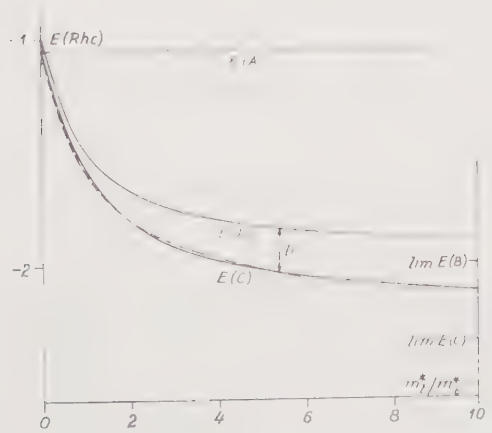



Fig. 2.8 - Variation des énergies E(A) de ⊞ ⊖ ⊖ et ⊕, E(B) de ⊞ ⊖ et ⊕ ⊖, E(C) de ⊞ ⊕ ⊖ ⊖ et de l'énergie de liaison D en fonction du rapport des masses effectives (d'après Munschy[48]).

En admettant que les fonctions d'onde des états d'impureté sont de la forme :

$$\psi_i(r) \simeq u_{i,o}(r)\ F(r) \qquad 2.42$$

où $u_{i,o}$ est la partie périodique d'une fonction de Bloch pour $\underline{k} \simeq 0$ et l'indice i désigne, soit la bande de conduction, soit la bande de valence, l'élément de matrice s'écrit :

$$P_{DA} = e\ \langle u_{c,o}(\underline{r}) F_D(\underline{r}) |\underline{r}| u_{v,o}(\underline{r}-\underline{R}) F_A(\underline{r}-\underline{R})\rangle \qquad 2.43$$

L'origine des coordonnées est prise sur le site donneur; $F_D$ et $F_A$ sont les fonctions d'onde hydrogénoïdes associées aux donneurs et accepteurs. Comme les fonctions $F_A$ et $F_D$ sont approximativement constantes dans une cellule élémentaire et que $u_{c,o}$ et $u_{v,o}$ ont la périodicité du réseau, on obtient pour un semiconducteur à bande interdite directe :

$$P_{DA} = e\ \langle F_D|F_A\rangle\langle u_{c,o}|\underline{r}_o|u_{v,o}\rangle + e\ \langle F_D|\underline{r}|F_A\rangle\langle u_{c,o}|u_{v,o}\rangle \qquad 2.44$$

où $\underline{r}_o$ désigne la position de l'électron dans la cellule élémentaire où se trouve le donneur.

Le premier terme de l'expression (2.44) est le produit de l'intégrale de recouvrement des fonctions $F_D$ et $F_A$ par l'élément de matrice pour les transitions bande à bande. Le deuxième terme s'annule pour les donneurs et accepteurs situés dans des sites équivalents du réseau.

Pour les semiconducteurs covalents, les éléments de matrice de photoexcitation $P_{AD}$ et d'émission $P_{DA}$ sont identiques

Pour les semiconducteurs partiellement ou entièrement ioniques, $P_{AD}$ et $P_{DA}$ sont différents. En effet, les fonctions d'onde $F_A$ et $F_D$ diffèrent selon qu'il s'agit d'une photoexcitation ou d'une recombinaison.

Le calcul explicite de l'élément de matrice $P_{AD}$ a été effectué par Callaway[28]. Cet auteur admet que les niveaux

d'impureté sont hydrogénoïdes et qu'ils ont une largeur finie. La valeur finie de cette largeur est due, notamment, aux différences qui peuvent exister dans l'environnement local de chaque donneur et chaque accepteur. Plus précisément, Callaway décrit les niveaux d'impureté par une gaussienne de largeur $\eta$. Dans le cas d'un semiconducteur de type p ($N_D << N_A$, où $N_D$ et $N_A$ désignent les concentrations respectives des donneurs et des accepteurs), Callaway trouve que le coefficient d'absorption, correspondant à des transitions entre les accepteurs et les donneurs, s'écrit :

$$K_{AD} = C \frac{1}{\eta\omega} N_D \cdot S_{AD}^2 . \exp \left| - \frac{(\hbar\omega + E_A - E_D)^2}{\eta^2} \right| \qquad 2.45$$

où C est une constante proportionnelle au carré de l'élément de matrice pour les transitions bande à bande, $S_{AD}$ la valeur moyenne de l'intégrale de recouvrement entre les fonctions d'onde des donneurs et des accepteurs; $E_A$ et $E_D$ sont les énergies respectives des niveaux accepteurs et donneurs ($E_v = 0$).

Dans le cas où le rayon de Bohr effectif $a^*$ (cf. rel. 2.20) est d'environ 15 à 20 Å et où $N_A \simeq 10^{18}$ à $5 \times 10^{18}$ cm$^{-3}$, Callaway trouve $S_{AD}^2 \simeq 0,2$.

L'examen de l'expression (2.45) montre que, pour $\hbar\omega = E_D - E_A$, le coefficient d'absorption $K_{AD}$ est proportionnel à la densité $N_D$ des donneurs vides d'électrons et au coefficient d'absorption bande à bande K. Un calcul numérique donne :

$$K_{AD} = 8,3 \times 10^{-5} \frac{K_o}{m^{*3/2} \eta} \left(\frac{N_D}{10^{17}}\right) S_{AD}^2 \exp \left| - \frac{(\hbar\omega + E_A - E_D)^2}{\eta^2} \right| \qquad 2.46$$

où $K_o$ est relié au coefficient d'absorption bande à bande par l'expression :

$$K = K_o (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \qquad 2.47$$

$K_o$ est exprimé en cm$^{-1}$ eV$^{-1/2}$, $\eta$ en eV, $N_D$ en cm$^{-3}$ et $m^*$ en $m_o$, masse de l'électron libre.

En prenant $K_o \simeq 10^5$ cm$^{-1}$, $m^* \simeq 1$, $\eta \simeq 0,2$ eV et $S_{AD}^2 \simeq 0,2$, on obtient :

$$K_{AD} \simeq 8,3 \left(\frac{N_D}{10^{17}}\right) \text{ cm}^{-1} \qquad 2.48$$

On remarque que $K_{AD}$ a une valeur appréciable seulement pour de fortes densités de $N_D$.

Le calcul de Callaway[28] montre que, dans le cas de non-recouvrement des fonctions d'onde ($S_{AD} = 0$), il n'y a pas de transitions entre donneurs et accepteurs. Ce résultat est correct dans l'A.M.E. Toutefois, en réalité, les mécanisme de photoexcitation et de recombinaison correspondent à un effet tunnel qui peut avoir lieu sur une distance de plusieurs mailles du réseau, ce qui explique les observations de transitions entre centres localisés, même dans le cas de non-recouvrement[23].

## 4. THEORIES DES COMPLEXES EXCITONS-DEFAUTS

### 4.1. Halogénures alcalins

Les premiers travaux effectués sur les complexes exciton-défaut datent de 1951. Delbecq et al.[29] ont observé, dans les spectres des halogénures alcalins, des bandes d'absorption situées dans le voisinage du bord fondamental et les ont attribuées à la formation des centres α et β, c'est-à-dire des complexes exciton-lacune anionique (3 corps) et des complexes exciton-Centre F (4 corps).

Des travaux théoriques ont ensuite été entrepris pour préciser les mécanismes de formation de tels centres.

Utilisant un modèle de transfert, Dexter[30] a calculé les intensités d'oscillateur des bandes α et β et les a trouvées du même ordre de grandeur que celles des centres F ($\sim$ 1).

Par la suite, Bassani et al.[31] ont calculé les énergies de liaison de ces complexes, en se basant sur l'hypothèse adiabatique de Born. Les résultats des calculs sur les centres concordent assez bien avec l'expérience ($\sim$ 0,3 eV pour KBr et KI). Au contraire, pour les centres α , les valeurs calculées ($\sim$ 0,5 eV) sont quelque peu inférieures aux valeurs expérimentales ($\sim$ 0,6 eV).

Fuchs[32] a effectué des calculs plus élaborés. Le centre β dans NaCl est considéré comme composé de deux électro

liés à une lacune d'ion $Cl^-$ et d'un trou distribué sur les $Cl^-$ les plus proches voisins, de sorte que les fonctions d'onde spatiales du centre β appartiennent au groupe de symétrie des ions entourant la lacune. Utilisant l'approximation de Heitler-London, Fuchs montre que la bande due à la formation d'un centre β, doit avoir six composantes. Toutefois, seule la composante ayant l'énergie la plus basse peut être détectée, les cinq autres étant noyées dans le bord fondamental d'absorption. Fuchs[32] calcule ensuite l'intensité d'oscillateur qu'il trouve du même ordre de grandeur que celle obtenue par Dexter[30].

L'étude des centres α a été reprise plus tard par Tsertvadze[33] qui généralise les calculs de Bassani et al.[31] en admettant la formation de complexes exciton-lacune anionique et exciton-lacune cationique; il trouve que les centres α dus aux lacunes cationiques sont ∿ 30 % plus profonds que ceux qui sont dus à des lacunes anioniques. C'est ainsi que pour KBr, l'énergie de liaison $\Delta E_{\alpha,Br} \simeq 0{,}65$ eV et $\Delta E_{\alpha,Cl} \simeq 0{,}49$ eV.

## 4.2. Matériaux semiconducteurs

L'existence de centres α et β dans les matériaux semiconducteurs n'a été mise en évidence que vers l'année 1960. C'est Lampert[34] qui a postulé l'existence de tels centres dans les semiconducteurs. Il considère cinq types de complexes dont les schémas sont portés sur le tableau 2.1. Un ion tel que ⊞ désigne un donneur, généralement peu profond, assimilé à un atome hydrogénoïde; ⊕ et ⊖ désignent respectivement un trou dans la bande de valence et un électron dans la bande de conduction; $m_t^*$ et $m_e^*$ sont leurs masses effectives; $D_o$ est l'énergie de dissociation d'un complexe, $e^+$ et $e^-$ désignent un positron et un électron; les symboles r sont les distances entre les ions et les porteurs libres (par exemple, $r_{⊟⊕}$ est la distance moyenne entre un ion ⊟ et un trou ⊕). Les symboles $e^+e^+e^-$ et $e^+e^+e^-e^-$ désignent des associations de particules de masses identiques. L'unité de longueur est

| Complexes | $\frac{m_t^*}{m_e^*}$ | Analoques à | $D_o$ | Distances moyennes |
|---|---|---|---|---|
| ⊞⊖⊕ | $\gg 1$ | $H_2^+$ | 0,21 | $r_{\boxplus\oplus} \simeq 2$ |
| | $\ll 1$ | ? | | |
| ⊞⊖⊖ | | $H^-$ | 0,055 | |
| ⊕⊕⊖ | $\gg 1$ | $H_2^+$ | 0,21 | $r_{\oplus\oplus} \simeq 2$ |
| | 1 | $e^+e^+e^-$ | 0,0015 | |
| | $\ll 1$ | $H^-$ | $0,055 \frac{m_t^*}{m_e^*}$ | |
| ⊕⊕<br>⊖⊖ | $\gg 1$ | $H_2$ | 0,35 | $r_{\oplus\oplus} \simeq 1,4$ |
| | 1 | $e^+e^+e^-e^-$ | 0,010 | $r_{\oplus\oplus} \simeq r_{\ominus\ominus} \simeq 8,5$ |
| | | | | $r_{\oplus\ominus} \simeq 5,7$ |
| ⊞⊕<br>⊖⊖ | $\ll 1$ | $H_2$ | $0,35 \frac{m_t^*}{m_e^*}$ | $r_{\ominus\ominus} \simeq 1,4 \frac{m_e^*}{m_t^*}$ |
| | $\gg 1$ | $H_2$ | 0,35 | $r_{\boxplus\ominus} \simeq 1,4$ |
| | 1 | $H^-e^+$ | 0,0050 | |
| | $\ll 1$ | ? | | |

Tableau 2.1

Types de complexes considérés par Lampert[34]

⊞ donneur ionisé.

⊕⊖ électron, trou.

$D_o$ = énergie de dissociation des complexes en un.at.

r = distances entre particules en un.at.

$a_s = \varepsilon_o \frac{m_o}{m_e^*} a_o$ où $a_o$ est le rayon de Bohr ($\simeq 0{,}53$ Å); l'unité d'énergie est $E_s = \frac{m_e^*}{m_o \varepsilon_o^2} E_o$ où $E_o = \frac{e^2}{2a_o} = 13{,}6$ eV. Lampert ne discute pas les conditions de stabilité de ces complexes.

Les premiers résultats expérimentaux ont été obtenus sur le silicium par Haynes[35]. Etudiant les propriétés optiques du silisium dopé avec des impuretés donatrices telles que As, P et Bi, Haynes établit entre l'énergie $E_D$ requise pour libérer un exciton du complexe et l'énergie $E_i$ d'ionisation du donneur la relation suivante :

$$E_D = 0{,}1 E_i \qquad 2.49$$

Une relation identique est trouvée pour les complexes exciton-accepteur neutre. De cette étude, Haynes tire la conclusion que les raies d'émission observées sont dues à la dissociation de complexes d'excitons liés à des donneurs neutres.

La loi de Haynes (2.49) n'est pas contradictoire avec celle obtenue par Kohn[36] :

$$0{,}055\ E_i < E_D < 0{,}33\ E_i \qquad 2.50$$

La première étude expérimentale complète des complexes exciton-impureté a été effectuée sur CdS par Thomas et Hopfield[37]. Etudiant par effet Zeeman les raies d'émission $I_1$, $I_2$ et $I_3$ du CdS, ils ont déterminé les énergies de liaison des complexes exciton-impureté, qu'ils ont ensuite comparées avec celles obtenues par des calculs très simples. Bien qu'ils n'aient tenu compte ni des corrections dues au potentiel local, ni des effets de polarisation, ni de la structure complexe des bandes d'énergie, ils ont trouvé des valeurs assez proches de celles obtenues expérimentalement.

Les travaux expérimentaux qui ont été effectués sur d'autres composés, tels que GaP, ZnTe[38][39], CdSe[40], CdTe[41-43], CuCl[44], confirment l'existence de tels complexes dans les semiconducteurs.

Les quatre types de complexes formés par des excitons liés à des impuretés neutres ou ionisées sont rarement observés simultanément. Aussi, le problème de leur stabilité a-t-il fait l'objet de nombreux travaux théoriques. Parmi ces travaux, nous citons ceux de Sharma et al.[45], Hopfield[46], Suffczynski et al.[47], Munschy[48], Schröder et al.[49], El Komoss[50] et Stébé[51].

Sharma et al. utilisent l'A.M.E. et décrivent l'interaction entre un exciton et un donneur ionisé (complexe à trois corps) par l'hamiltonien H :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_t^*}\nabla_t^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 + V_I(r_t, r_e, |r_e - r_t|) \qquad 2.51$$

où

$$V_I = \frac{e^2}{\varepsilon_\infty}\left(\frac{1}{r_t} - \frac{1}{r_e} - \frac{1}{|r_e - r_t|}\right) \qquad 2.52$$

Un tel complexe n'est stable que si l'énergie calculée pour H est supérieure à l'énergie d'ionisation $E_i$ du donneur. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que la condition de stabilité d'un complexe exciton-donneur ionisé s'écrit :

$$\frac{m_e^*}{m_t^*} = \gamma(D) < 0{,}20 \qquad 2.53$$

Pour le complexe exciton-accepteur ionisé

$$\gamma(A) < 0{,}25 \qquad 2.53\,a$$

Ces conditions sont à comparer avec celles obtenues par Hopfield[46] :

$$\begin{aligned} \gamma(D) &< 0{,}7 \\ \gamma(A) &> 1{,}4 \end{aligned} \qquad 2.54$$

et celle obtenue par Suffczynski[47] :

$$\gamma(D) < 0{,}3 \qquad 2.55$$

Comme on le remarque, ces résultats ne sont pas concordants. Ce qui n'est nullement étonnant, puisqu'il n'a été tenu compte, ni des effets de polarisation, ni du potentiel local.

Pour décrire les effets de polarisation, Schröder

et al.[49], El Komoss[50] et Stébé[51] utilisent une constante diélectrique variable $\varepsilon(r)$ et remplacent le potentiel de la forme (2.52) par le potentiel de Haken[52][53]. En particulier, El Komoss a montré que, suivant l'intensité de polarisation du réseau, le rapport $\gamma(D)$ peut varier considérablement.

Les complexes à quatre corps sont généralement stables, quel que soit le rapport des masses effectives $m_e^*$ et $m_t^*$. Leur énergie de liaison a été calculée récemment par Munschy[48] dans l'approximation de la masse effective. La loi de variation de l'énergie de liaison d'un complexe exciton donneur neutre en fonction de $\frac{1}{\gamma}$ a été établie (fig. 2.8). Il est intéressant de noter que l'énergie fondamentale d'un tel complexe, comptée à partir de l'extérieur du cristal, est de l'ordre de 0,4 eV, pour $\gamma(D) = 1$, alors que les complexes à trois corps sont instables dans les mêmes hypothèses.

Les calculs de Munschy, quoique expliquant les résultats expérimentaux de Haynes[35], ne tiennent pas compte des effets de polarisation du réseau qui sont pourtant importants comme l'a récemment montré Stébé[51].

Le calcul des éléments de matrice de transition de l'état fondamental vers l'état excité du cristal, correspondant aux complexes à trois[54] ou quatre[55] corps, conduit à des intensités d'oscillateur beaucoup plus fortes que celles qui sont obtenues pour les transitions excitoniques. Si l'on désigne, respectivement par $f_{exc}$, $f_{III}$ et $f_{IV}$, les intensités d'oscillateur des excitons libres, des complexes à trois corps et des complexes à quatre corps, on trouve :

$$\frac{f_{III}}{f_{exc}} \simeq 10^4 \text{ à } 10^5 \; ; \; \frac{f_{IV}}{f_{exc}} \simeq 10^3 \text{ à } 10^4 \qquad 2.56$$

Dans le cas des transitions excitoniques de première classe, où $f_{exc} \simeq 10^{-3}$, on obtient :

$$f_{III} \simeq 10 \text{ à } 100 \; ; \; f_{IV} \simeq 1 \text{ à } 10 \qquad 2.57$$

Ces valeurs sont beaucoup plus grandes que celles

des intensités d'oscillateur des centres colorés et des impuretés hydrogénoïdes. A notre connaissance, un tel résultat n'a pas été vérifié expérimentalement.

## 5. INTERACTION DES PORTEURS LIBRES AVEC LES DEFAUTS DU RESEAU

Nous avons discuté, dans les deux paragraphes précédents, les théories des niveaux localisés dans les semiconducteurs, les transitions optiques entre l'un de ces niveaux et les bandes permises, ainsi que les transitions entre deux de ces niveaux. En plus, nous avons analysé l'interaction des excitons avec les centres d'impuretés ou les défauts et la formation de complexes à trois ou quatre corps qui résulte de cette interaction.

Dans ce paragraphe, nous analyserons l'interaction des porteurs libres avec les imperfections du réseau et l'influence de cette interaction sur la mobilité des porteurs. Les résultats de cette analyse contribueront à l'évaluation de la densité des imperfections dans les cristaux.

La mobilité d'un électron (ou d'un trou) est généralement définie comme le rapport entre la vitesse de cet électron et le champ électrique appliqué au cristal. C'est un paramètre macroscopique qui permet de donner des renseignements sur les phénomènes de diffusion subis par les porteurs libres. Toutefois, cette définition simple ne permet pas de voir la corrélation étroite qui existe entre cette grandeur et le mouvement réel des électrons (ou des trous) dans le réseau.

Aussi, adopterons-nous, dans ce qui suit, la définition suivante :

$$\mu = \frac{j}{ne\mathcal{E}} \qquad 2.58$$

où j est la densité de courant et $\mathcal{E}$ le champ électrique appliqué. La densité de courant dont l'expression s'écrit :

$$j = -\frac{e}{4\pi^3}\int \underline{v}\, f(\underline{k})\, d^3\underline{k} \qquad 2.59$$

dépend de la vitesse $\underline{v}$ des électrons :

$$\underline{v} = \frac{2\pi}{\hbar} \, \mathrm{grad}_k(E) \qquad 2.60$$

et de la fonction de distribution $f(\underline{k})$ des états d'énergie dans l'espace réciproque.

Si l'on admet que l'équilibre thermique peut être décrit par un temps de relaxation $\tau$, la fonction $f(\underline{k})$ est facilement calculée à partir de l'équation de transport de Boltzmann.

5.1. Interaction avec les centres chargés

L'interaction d'un électron libre avec un centre chargé (donneur ionisé ou lacune anionique portant une charge effective +Ze) peut être décrite par un paramètre appelé section efficace de diffusion. Le calcul de ce paramètre nécessite la connaissance du potentiel perturbateur introduit, dans le réseau, par le centre chargé. Dans le cas simple d'un potentiel coulombien $\frac{Ze^2}{\varepsilon_o r}$, l'intégrale exprimant la section efficace de diffusion est divergente. Pour surmonter cette difficulté, il suffit de tenir compte de l'effet d'écran provoqué par le nuage d'électrons qui se forme autour du centre chargé. En utilisant les résultats de la statistique de Thomas-Fermi, on définit un rayon d'écran $r_o$ [56] :

$$r_o = \left| \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{4m_e^* e^2} \right|^{1/2} \qquad 2.61$$

où n est la concentration des électrons libres et $m_e^*$ leur masse effective.

Le potentiel de diffusion, le plus souvent utilisé [56-58] et qui conduit à des résultats satisfaisants, s'écrit :

$$V(r) = \frac{Ze^2}{\varepsilon_o r} \exp\left(-\frac{r}{r_o}\right) \qquad 2.62$$

où $\varepsilon_o$ est la constante diélectrique statique du réseau.

Dans le cas, où l'on admet que les collisions entre les électrons libres et les centres chargés sont élastiques,

que la bande de conduction est parabolique et que la distribution des centres chargés est aléatoire, on trouve pour le temps de relaxation $\tau_I$ (58) :

$$\frac{1}{\tau_I} = N_I \, \pi e^4 (m_t^*)^{-1/2} (2E)^{-3/2} (\varepsilon_o)^{-2} \left| \mathrm{Log}(1+b) - \frac{b}{1+b} \right| \qquad 2.63$$

où $N_I$ est la concentration totale des défauts ou impuretés ionisés, E l'énergie des trous libres et b est donnée par la relation suivante :

$$b = \frac{8\pi m_t^* \varepsilon_o k_o T E}{p' e^2 h^2} \qquad 2.64$$

où

$$p' = p + (p+N_D)\left(1 - \frac{p+N_D}{N_A}\right) \qquad 2.65$$

Pour obtenir la mobilité $\mu_I$, il suffit de calculer l'expression

$$\mu_I = \frac{e\langle\tau_I\rangle}{m_t^*} \qquad 2.66$$

où $\langle\tau_I\rangle = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int \tau_I \, x^{3/2} \, e^{-x} \, dx \; ; \; x = \frac{E}{k_o T}$ 2.67

Le terme b étant généralement très grand (b >> 1), le calcul de l'intégrale (2.67) et son report dans l'expression (2.66) permet d'obtenir $\mu_I$ :

$$\mu_I = 2{,}03 (k_o T)^{3/2} \varepsilon_o^2 \, e^{-3} (m_t^*)^{-1/2} \, N_I^{-1} \left| \mathrm{Log} \frac{75{,}4 m_t^* \varepsilon_o (kT)^2}{p' \, e^2 h^2} \right|^{-1} \qquad 2.68$$

Si la concentration des impuretés ionisées $N_I$ est constante la mobilité $\mu_I$ varie proportionnellement à $T^{3/2}$ ; elle est une fonction croissante de T.

Les relations (2.63 - 2.68) sont obtenues pour un semiconducteur de type p. Dans ces relations :

$m_t^*$ = masse effective des trous.
$k_o$ = constante de Boltzmann.
T = température absolue.
p = concentration des trous libres.
$N_A$ = densité des accepteurs.
$N_D$ = densité des donneurs.

Des simplifications de l'expression (2.68) peuvent être effectuées suivant le domaine de température considéré et le rapport de compensation des matériaux.

Dans le cas des basses températures et d'échantillons compensés, on peut écrire $p << N_D, N_A$; l'expression (2.65) se réduit à :

$$p' \simeq N_D \left(1 - \frac{N_D}{N_A}\right) \qquad 2.69$$

Il en résulte que la mobilité dépend uniquement des concentrations respectives $N_A$ et $N_D$ des accepteurs et des donneurs.

Lorsque la température croît, la densité des trous libérés des centres accepteurs croît. La mobilité dépend alors, non seulement de $N_A$ et $N_D$, mais aussi de p et par là-même, de la profondeur du niveau accepteur.

A des températures suffisamment élevées, la densité des trous libres est donnée par la relation :

$$p = N_A - N_D \qquad 2.70$$

Il en résulte que $p' = p$.

La mobilité dépendra alors uniquement de $N_A$ et $N_D$.

## 5.2. Interaction avec les centres neutres

La diffusion des porteurs libres par les défauts neutres peut être considérée, en première approximation, comme équivalente à celle des électrons par les atomes d'hydrogène.

Erginsoy[59] a étudié ce phénomène en faisant intervenir la masse effective $m^*$ des porteurs libres et la constante diélectrique $\varepsilon_o$ du milieu considéré comme homogène. La mobilité ainsi calculée est donnée par l'expression suivante :

$$\mu_N = \frac{e^3 m^*}{2\delta h^3 \varepsilon_o N_N} \qquad 2.71$$

où $N_N$ désigne la densité des centres neutres.

La diffusion par les centres neutres intervient généralement dans le domaine de très basses températures et pour

des semiconducteurs non compensés. On admet, en effet, dans ce cas, que les impuretés ne sont pas ionisées. La mobilité est alors théoriquement indépendante de la température

5.3. Interaction avec les dipoles

Dans les semiconducteurs fortement compensés, la probabilité d'association entre un donneur et un accepteur ionisés est non négligeable. Le champ électrique créé par un dipôle ainsi formé étant plus faible que celui créé par chacun des centres pris isolément, il en résulte nécessairement une augmentation de la mobilité.

Un tel phénomène a été observé, notamment avec GaAs fortement compensé[60] et le Ge dopé au gallium et compensé par du lithium[61].

Stratton[62] a effectué une étude théorique de ce problème. Les résultats qu'il a obtenus ont permis d'expliquer certaines données expérimentales.

En désignant par $\mu_I$ et $\mu_d$ les mobilités déterminées respectivement par les défauts ionisés $N_I$ et les dipoles $N_d$, on obtient la relation suivante :

$$\frac{\mu_I}{\mu_d} \simeq \frac{8m^*}{\hbar^2} k_o T L^2 \frac{N_d}{N_I} \qquad 2.72\ a$$

où L désigne la longueur moyenne des dipoles.

En admettant $L \simeq 1{,}7$ Å et $m^* = 0{,}25\ m_o$ (cas du Ge), on trouve :

$$\frac{\mu_I}{\mu_d} \simeq 6{,}5 \times 10^{-5}\ T \frac{N_d}{N_I} \qquad 2.72\ b$$

Cette expression montre que pour un rapport $\frac{N_d}{N_I}$ relativement faible (0,1), la mobilité $\mu_I$ demeure inférieure à $\mu_d$.

A titre d'exemple, considérons le cas où $\frac{N_d}{N_I} \simeq 1$ et $100 < T < 1000$ K; la relation (2.72 b) donne la double inégalité suivante :

$$6{,}5 \times 10^{-3} < \frac{\mu_I}{\mu_d} < 6{,}5 \times 10^{-2}$$

A température fixe, la dissociation des dipoles provoque une diminution de la mobilité des porteurs.

# CHAPITRE III

## INTERACTION DES PORTEURS LIBRES ET DES EXCITONS AVEC LES PHONONS

L'interaction des porteurs libres et des excitons avec les phonons provoque des modifications des propriétés optiques et de transport des matériaux semiconducteurs. En particulier, cette interaction intervient dans les transitions optiques indirectes[1] et les structure vibrationnelles observées dans les spectres d'absorption[2-5] et de photoconductivité[4][6]. Elle intervient également dans la mobilité des porteurs libres.

### 1. LES INTERACTIONS ELECTRON-PHONON

L'intéraction d'un électron avec les phonons du réseau se manifeste, en particulier, par l'apparition de structures vibrationnelles dans les spectres de photoconductivité et la forte dépendance thermique de la mobilité.

#### 1.1. Photoconductivité oscillatoire

Les structures vibrationnelles ont été observées, pour la première fois, dans les spectres de photoconductivité de certains semiconducteurs[6]. Dans le cas de la photoconduction intrinsèque, elles apparaissent dans la région spectrale où l'énergie des photons incidents est supérieure à la largeur de la bande interdite, alors que dans le cas de la photoconduction extrinsèque, on les observe dans le domaine d'énergies supérieures à celle de la photoionisation des centres d'impuretés ou des défauts.

Les nombreux travaux expérimentaux effectués sur des matériaux tels que le germanium dopé avec le cuivre ou le zinc[6], le silicium dopé avec le lithium puis irradié par

un flux d'électrons de 1 MeV d'énergie[7], l'antimoniure de gallium ou d'indium de type p[8], montrent que ces structures sont observées seulement aux basses et très basses températures et que l'écart entre les minimums de photoconductivité est généralement égal à l'énergie du phonon longitudinal optique LO du matériau considéré. Par exemple, dans le cas de InSb, l'intervalle entre les minimums est trouvé égal à 24 meV, valeur du phonon LO au centre de la zone de Brillouin. Dans des travaux postérieurs[9], on a montré que la forme des structures oscillatoires dépendait du champ électrique appliqué et que, pour des champs $\underset{\sim}{\mathcal{E}}$ suffisamment élevés (de l'ordre de 80 V/cm pour InSb), ces structures ne sont plus observées.

L'existence de la photoconductivité oscillatoire a donné lieu à deux interprétations qualitatives. Dans la première, qui concerne le cas extrinsèque, on admet[6][10] que les photoélectrons retombent de la bande de conduction sur des centres donneurs peu profonds en émettant un ou plusieurs phonons LO. La durée de vie des photoélectrons dépend alors fortement de leur énergie, car la probabilité de ces transitions est maximum lorsque l'énergie E des photoélectrons est un multiple entier de celle $\hbar\omega_l$ du phonon LO : $E = n\hbar\omega_l$. Il en résulte que la photoconductivité varie d'une façon oscillatoire avec l'énergie $\hbar\omega_o$ des photons incidents. Elle est minimum chaque fois que l'énergie $E_n$ des photoélectrons, prise par rapport au niveau donneur, vérifie la relation :

$$E_n = E_I + n\hbar\omega_l \qquad 3.1$$

où $E_I$ désigne l'énergie d'ionisation des centres donneurs.

Dans la deuxième interprétation, qui concerne le cas intrinsèque, on admet[8] que les photoélectrons retombent d'un état d'énergie supérieur vers le bas de la bande de conduction en émettant un ou plusieurs phonons LO. L'énergie $E_n$ correspondant aux minimums de photoconductivité intrinsèque vérifie la relation :

$$E_n = E_g + n\hbar\omega_l \left(1 + \frac{m_e^*}{m_t^*}\right) \qquad 3.2$$

où $E_g$ est la largeur de la bande interdite et $(1+\frac{m_e^*}{m_t^*})$ un facteur introduit pour tenir compte des rayons de courbure respectifs des bandes de conduction et de valence.

Ces deux interprétations supposent évidemment l'existence d'un couplage fort entre les électrons et les phonons LO; sinon, ce serait les processus d'émission de phonons acoustiques ou de photons qui l'emporteraient.

En vue d'étudier l'intensité de ce couplage ainsi que la forme et l'existence des structure oscillatoires, Stocker et al.[11] ont examiné, dans un travail théorique récent, les mécanismes qui seraient à l'origine de la photoconductivité oscillatoire. Ils considèrent le cas simple d'une bande de conduction parabolique unique et admettent que la photoexcitation est monoénergétique et homogène. Ils posent alors l'équation de transport de Boltzmann suivante :

$$(\frac{\partial f}{\partial t})_{\underline{k},\underline{x}} = (\frac{\partial f}{\partial t})_{\underline{\mathcal{E}}} + (\frac{\partial f}{\partial t})_{imp} + (\frac{\partial f}{\partial t})_{ac} + (\frac{\partial f}{\partial t})_{op} + (\frac{\partial f}{\partial t})_{ee} + G\text{-}R \qquad 3.3$$

Dans cette équation, f désigne la fonction de distribution des électrons, qui dépend du temps t, du vecteur d'onde $\underline{k}$ et du vecteur position $\underline{x}$ des électrons; G et R décrivent les mécanismes respectifs de création et de recombinaison des électrons; les indice $\underline{\mathcal{E}}$, imp, ac, op et ee désignent les variations de f dues respectivement au champ électrique appliqué, à la diffusion par les défauts, les phonons acoustiques et longitudinaux optiques et aux collisions électron-électron.

La résolution de l'équation (3.3) nécessite certaines approximations. D'abord, on considère que le terme $(\frac{\partial f}{\partial t})_{ee}$ est négligeable. Ensuite, on admet que les mécanismes de recombinaison sont caractérisés par une durée de vie $\tau_r$, que les phénomènes de diffusion des électrons par les centres d'impuretés et par les phonons acoustiques sont décrits par un temps de relaxation $\tau_1$ et que le mécanisme d'intéraction électron-phonon LO est décrit par un temps de relaxation $\tau_{op}$. On admet enfin que $\tau_r$ et $\tau_1$ de dépendent pas de l'énergie des photoélectrons.

La solution obtenue montre que le spectre de photocourant présente des oscillations dont les minimums sont situés à des énergies multiples de celle du phonon LO et dont l'amplitude est une fonction décroissante du champ électrique appliqué $\vec{\mathcal{E}}$ (fig. 3.1). Dans les hypothèses admises[11], la forte intéraction des photoélectrons avec les phonons LO du réseau serait à l'origine des structures oscillatoires, et non pas la durée de vie $\tau_r$, ni les phénomènes de diffusion par les impuretés ou par les phonons acoustiques.

Les calculs, plus récents, effectués par Folland[12], dans la limite des champs électriques faibles, montrent que la variation de $\tau_r$ et $\tau_l$ avec l'énergie des photoélectrons n'affecte pas la position des minimums des oscillations, mais seulement leur forme. Ils complètent ainsi les résultats des calculs de Stocker et al.[11].

Toutefois, ni les travaux de Stocker et al., ni ceux de Folland n'ont permis de décrire quantitativement la forme expérimentale des oscillations. Il en résulte que les approximations, qui ont été faites[11][12], en particulier, celles qui concernent la forme des bandes d'énergie et la durée de vie $\tau_r$, ne sont pas suffisantes. Par ailleurs, dans les théories de Stocker et al. et de Folland, il n'a été tenu compte que des phonons LO.

### 1.2. Mobilité des porteurs libres

Dans l'étude générale de l'influence des vibrations du réseau sur la mobilité des porteurs libres, quatre types de modes sont à considérer : les modes acoustiques polaires (piézoélectriques) et non polaires et les modes optiques polaires et non polaires.

#### 1.2.1. Modes piézoélectriques

Les modes acoustiques peuvent avoir, dans certains réseaux, tels que les composés II-VI, une composante qui induit une polarisation électrique[13]. Cette polarisation

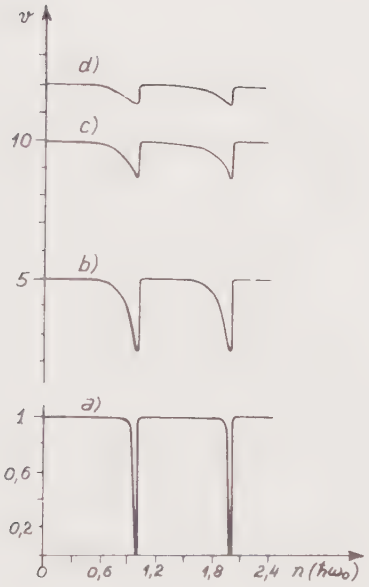



Fig. 3.1 - Distribution spectrale de la réponse photoélectrique[11]. Paramètres : $\tau_r = 10^{-9}$ sec ; $\tau_{ac} = 10^{-11}$ sec ; $\tau_{op} = 10^{-12}$ sec ; $N = 10^{20}$ photons/sec ; $\hbar\omega_1 = 24,4$ meV ; $m^* = 0,016\ m_o$.
a) $\underline{\mathcal{E}} = 0,1$ V/cm ; b) $\underline{\mathcal{E}} = 0,5$ V/cm ;
c) $\underline{\mathcal{E}} = 1$ V/cm ; d) $\underline{\mathcal{E}} = 2$ V/cm.

diffuse les porteurs libres. Nous ne tiendrons pas compte de ces modes dans $Cu_2O$, composé qui ne présente pas de piézo-électricité.

1.2.2. Modes acoustiques non polaires

Plusieurs auteurs[14] ont montré que, dans l'approximation de bandes d'énergie sphériques ayant un extrémum à $\underline{k} = 0$, les porteurs libres sont diffusés uniquement par les phonons acoustiques longitudinaux. Dans ce cas, la mobilité est donnée par l'expression suivante :

$$\mu_{ac} = \frac{(8\pi)^{1/2}}{900} \frac{e \hbar^4 \rho \langle u_L \rangle^2}{m^{*5/2} (k_o T)^{3/2} E_{ac}^2} \quad (cm^2/V.s) \qquad 3.4$$

où $k_o$ est la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire et $\hbar$ la constante de Planck réduite; $E_{ac}$, appelé potentiel de déformation[15], est un paramètre phénoménologique qui peut être évalué à partir de l'étude de la variation de la largeur $E_g$ de la bande interdite en fonction de la température et de la pression; $\rho$=densité du cristal et $\langle u_L \rangle$= vitesse longit. du son.

Considérons, en effet, un réseau cubique subissant une contrainte $\varepsilon_{ij}$; la largeur de la bande interdite peut s'écrire :

$$E_g = E_{og} + E_{ac}\Delta \qquad 3.5$$

où $E_{og}$ est la largeur de la bande interdite en l'absence de toute contrainte et $\Delta$ donnée par l'expression : $\Delta = \sum_i \varepsilon_{ii} = \frac{\delta V}{V}$, (V = volume du cristal). Si l'on désigne par $\alpha = (\frac{\partial E_g}{\partial T})_P$ la variation de $E_g$ avec la température et par $\beta = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$ le coefficient de dilatation du réseau, le potentiel de déformation est donné par la relation suivante :

$$E_{ac} = \frac{\alpha}{\beta} \qquad 3.6$$

Les valeurs obtenues à partir de (3.6) sont le plus souvent très élevées par rapport à celle qu'on obtient de la

mobilité $\mu_{ac}$ expérimentale. Ce désaccord provient de la simplicité des hypothèses de départ.

1.2.3. Modes optiques polaires

Lorsqu'un cristal est formé d'atomes de natures différentes, les vibrations polarisent le réseau. On montre[16], dans ce cas, que seuls les phonons LO se couplent aux porteurs libres.

En vue de simplifier l'exposé des résultats obtenus de l'étude théorique des intéractions électrons-phonons LO, on admettra l'existence d'un seul type de phonons LO, de fréquence $\omega_1$. La polarisation P créée par les déplacements relatifs des atomes 1 et 2 dans la maille ) est donnée par l'expression générale suivante, valable aussi bien dans l'approximation des ions rigides que dans celle des ions déformables :

$$P = \frac{e^*}{V_a} u_\lambda \qquad 3.7$$

où $V_a$ est le volume de la maille élémentaire et $u_\lambda$ le déplacement relatif des atomes 1 et 2 ($u_\lambda = u_{\lambda_1} - u_{\lambda_2}$); $e^*$ désigne une charge ionique effective introduite par Callen[17] pour tenir compte de la distorsion des niveaux électroniques et de la polarisation électronique dues au champ électrique interne créé par les déplacements ioniques; elle est donnée par l'expression suivante :

$$e^{*2} = \frac{M\omega_1^2 V_a}{4\pi} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_o}\right) \qquad 3.8$$

où M désigne la masse réduite des ions ($\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$), $\varepsilon_\infty$ et $\varepsilon_o$ les constantes diélectriques optique et statique.

La valeur de $e^*$ est quelque peu différente de celle $e_s^*$ introduite par Sziqeti[18] pour décrire les effets de recouvrement entre les ions, les plus proches voisins.

D'autre part, en décrivant le mouvement des électrons dans le réseau formé de $N^3$ mailles, par les fonctions de Bloch :

$$\psi_{\underline{k}}(\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{N^3}} \phi_{\underline{k}}(\underline{r}) e^{i\underline{k}\underline{r}} \qquad 3.9$$

et l'intéraction électron-phonon par l'hamiltonien :

$$H^{*}_{e,LO} = - \frac{e^{*}}{V_a} \sum_{\lambda} \underline{u}_{\lambda} . \underline{D}(\underline{r}) \qquad 3.10$$

où $\underline{D}(\underline{r}) = - e \frac{\underline{r}-\underline{R}}{|\underline{r}-\underline{R}_{\lambda}|^3}$ ($\underline{R}_{\lambda}$ = position de la maille $\lambda$), on montre[19] que la probabilité de transition d'un électron d'un état $|k>$ à un état $|k'>$, provoquée par l'absorption ou l'émission d'un phonon d'énergie $\hbar\omega_1$ et de nombre d'onde q, s'écrit :

$$W(\underline{k},\underline{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} |V_q|^2 \left| \bar{N}\, \delta\left\{ E(\underline{k}') - E(k) - \hbar\omega_1 \right\} + (\bar{N}+1)\, \delta \left\{ E(\underline{k}') - E(\underline{k}) + \hbar\omega_1 \right\} \right| \qquad 3.11$$

$E(\underline{k})$ et $E(\underline{k}')$ sont les énergies correspondant à des fonctions de Bloch de la forme (3.9);

$$V_q = \frac{i\hbar\omega_1}{q u^{1/2}} \left(\frac{4\pi\alpha}{V_a}\right)^{1/2} \qquad 3.12$$

où $$u = \left| \frac{2m^{*}\omega_1}{\hbar} \right|^{1/2}$$

et $\alpha$, une constante de couplage, introduite par Fröhlich[20], égale à :

$$\alpha = \frac{e^2 u}{2\hbar\omega_1} \left( \frac{1}{\varepsilon_{\infty}} - \frac{1}{\varepsilon_o} \right) \qquad 3.13$$

Dans l'expression (3.11), $\bar{N}$ désigne le nombre de phonons d'énergie $\hbar\omega_1$, à la température T :

$$\bar{N} = \frac{1}{\exp\left| \frac{\hbar\omega_1}{k_o T} \right| - 1} \qquad 3.14$$

($k_o$ = constante de Boltzmann).

Dans les semiconducteurs covalents ou partiellement polaires, la constante $\alpha$ est inférieure à 1. A titre d'exemple, on trouve pour l'oxyde cuivreux $\alpha \lesssim 0{,}25$[21][22] et pour InSb, $\alpha = 0{,}02$[23].

On se bornera donc à considérer l'approximation des couplages faibles dans le calcul de la mobilité des porteurs libres. Dans cette approximation, la mobilité est donnée par l'expression[24] :

$$\mu_{po} = \frac{4}{900\sqrt{\pi}} \frac{e\sqrt{z}}{m^* \alpha \omega_l} \quad (cm^2/V.s) \qquad 3.15$$

pour les hautes températures ($k_o T >> \hbar\omega_l$), et par l'expression :

$$\mu_{po} = \frac{4}{900\sqrt{\pi}} \frac{e}{m^* \alpha \omega_l} \frac{G(z)(e^z-1)}{\sqrt{z}} \quad (cm^2/V.s) \qquad 3.16$$

pour des températures plus basses ($k_o T << \hbar\omega_l$).

Dans ces expressions, $z = \frac{\hbar\omega_l}{k_o T}$ et $m^*$ la masse effective des porteurs libres; G(z) est une fonction définie par Howarth et Sondheimer[24] et représentée sur la figure 3.2. On remarque que, lorsque z varie entre 0 et l'infini, G(z) décroît à partir d'une valeur ≃ 1, passe par un minimum de l'ordre de 0,6 pour z = 1, puis croît d'une façon monotone avec z.

1.2.4. Modes optiques et acoustiques non polaires couplés

Le problème de l'intéraction non polaire entre les porteurs libres et les phonons du réseau a été étudié par Ehrenreich et al.[25] pour le germanium. Plus précisément, ces auteurs considèrent la diffusion des trous libres par les modes acoustiques, les modes optiques non polaires et par l'ensemble de ces modes. Ils montrent que le couplage des trous avec les phonons non polaires n'est possible que dans le cas où la symétrie de la bande d'énergie permise n'est pas sphérique.

Si la diffusion se fait uniquement par les phonons optiques non polaires, la mobilité $\mu_{npo}^{(1)}$ est donnée par l'expression suivante :

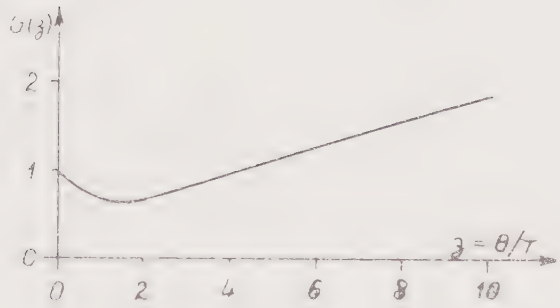



Fig. 3.2 - Représentation de la fonction G(z), d'après Howarth et al.[24].

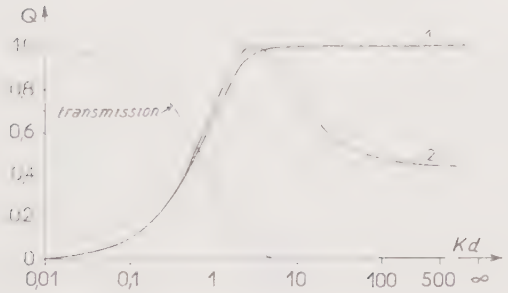



Fig. 3.3 - Rendement de la photoconductivité en fonction de la densité optique Kd[34].
1) faible vitesse de recombinaison en surface;
2) forte vitesse de recombinaison en surface.

$$\mu_{npo}^{(1)} = 1,35.10^{17} \frac{\rho a^2 \theta^3}{C_4^2 . T^{2,5} . m^{2,5}} . J_1 (cm^2/V.sec) \quad 3.17$$

où $\rho$ = densité du matériau en $g/cm^3$,

$a$ = constante du réseau en cm,

$m = \frac{m^*}{m_o}$, $m^*$ est la masse effective du porteur libre, et $m_o$ la masse de l'électron au repos,

$\theta$ = température de Debye calculée à partir de la relation : $\hbar\omega_1 = k_o\theta$,

$C_4$ = constante de couplage des trous avec les phonons optiques, exprimée en eV,

$J_1$ = une intégrale donnée par la relation :

$$J_1 = \int_o^\infty \frac{x \exp(-x\theta T^{-1}) dx}{\phi(x^{-1})} \quad 3.18$$

où la fonction $\phi(x^{-1})$ a les valeurs suivantes :

$$\phi(x^{-1}) = \bar{N} (1+x^{-1})^{1/2} + (\bar{N}+1)(1-x^{-1})^{1/2} \quad \text{pour } x > 1$$

$$= \bar{N} (1+x^{-1})^{1/2} \quad \text{pour } x < 1.$$

Dans le cas où la diffusion des porteurs libres se fait par les phonons optiques et par la partie des phonons acoustiques couplés aux phonons optiques, la mobilité est donnée par l'expression suivante :

$$\mu_{npo}^{(2)} = 1,35.10^{17} \frac{\rho a^2 \theta^3}{C_4^2 T^{2,5} m^{2,5}} . J_2 \ (cm^2/V.sec) \quad 3.19$$

où :

$$J_2 = \int_o^\infty \frac{x \exp(-x\theta T^{-1}) dx}{\phi(x^{-1}) + \frac{\Lambda}{v}} \quad 3.20$$

$$v = \frac{\theta}{T} \quad \text{et} \quad \Lambda = 3,57.10^{20} \frac{a^2 \theta^2 \delta^2}{\bar{u}^2} \quad 3.21$$

Le facteur $\delta$ décrit le taux de couplage entre les phonons optiques et les phonons acoustiques. En désignant par $c_{11}$ et $c_{44}$ les constantes élastiques d'un réseau cubique, on trouve :

$$\delta = \frac{c_{11}+2c_{44}+3(c_{11}c_{44})^{1/2}}{c_{11}+4c_{44}+4(c_{11}c_{44})^{1/2}} \qquad 3.22$$

De même, si les vitesses longitudinale et transversale du son sont désignées respectivement par $u_L$ et $u_T$ le terme $\bar{u}^2 = \frac{u_L^2 + 2u_T^2}{3}$ 3.23

Enfin, dans le cas le plus général où les porteurs libres entrent en intéraction avec les phonons acoustiques et optiques, la mobilité $\mu_{npo}^{(3)}$ est donnée par l'expression suivante :

$$\mu_{npo}^{(3)} = 1,27.10^{-4} \frac{\rho u_L^2 \theta^2}{m^{2,5} C_1^2 T^{3,5}} \cdot J_3 \ (cm^2/V.sec) \qquad 3.24$$

où $C_1$ est une constante de couplage des porteurs libres avec les phonons acoustiques, analogue mais non égale à $E_{ac}$ (cf. relation 3.4); elle est exprimée en eV.

Dans l'expression (3.24) $J_3$ s'écrit :

$$J_3 = \int_o^\infty \frac{x \exp(-x\theta T^{-1}) dx}{\rho_t + \sigma_t \phi(x^{-1})} \qquad 3.25$$

La constante $\rho_t$ est donnée par la relation :

$$\rho_t = 1,19+5,33.10^{-2}\left(\frac{u_L}{u_T}\right)^2 + \frac{u_L^2 C_4^2 \delta^2}{6\bar{u}^2 C_1^2} \qquad 3.26$$

et $$\sigma_t = 4,64 \frac{u_L^2 C_4^2}{a^2 \theta T C_1^2} \qquad 3.27$$

Les constantes de couplage $C_1$ et $C_4$ sont difficiles à calculer, car elles dépendent des fonctions d'onde et du potentiel perturbateur qu'il est généralement difficile de déterminer avec précision. Néanmoins, à partir des courbes expérimentales décrivant la variation de la mobilité avec la température, il a été possible de montrer que $C_4$ est généralement plus grande que $C_1$. Plus particulièrement dans le germanium, Ehrenreich et al.[25] ont trouvé que $C_4 \simeq 2C_1$.

1.2.5. Variation de la mobilité avec la température

Il résulte de la discussion des quatre paragraphes précédents, que, quel que soit le mode de vibration, la mobilité décroît lorsque la température croît. Toutefois, ce sont les modes optiques, polaires ou non polaires, qui donnent la variation la plus rapide de la mobilité.

Dans les cas expérimentaux, il est rare qu'un seul mécanisme de diffusion des porteurs libres intervienne. Aussi, utilise-t-on généralement une combinaison simple des différents modes pour décrire les résultats expérimentaux. La combinaison, la plus souvent utilisée, consiste à admettre que la mobilité mesurée peut s'écrire :

$$\frac{1}{\mu_{mes}} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \qquad 3.28$$

Une telle relation, bien que très approximative, a permis de décrire d'une manière satisfaisante un grand nombre de résultats expérimentaux.

## 2. LES INTERACTIONS EXCITON-PHONON

### 2.1. Spectres d'absorption

Des structures oscillatoires dans le spectre d'absorption excitonique ont été observées, pour la première fois, sur CuCl par Ringeissen et al.[3]. Ces structures, observées aussi par photoconductivité[4], ont été attribuées[3-5] à des transitions excitoniques avec émission de phonons LO.

Cette interprétation est confirmée par le travail théorique de Song[26]. Remarquant que la masse effective des trous dans CuCl est au moins 40 fois plus grande que celle des électrons[5][27][28], Song a auggéré qu'on pouvait utiliser le modèle proposé par Dyckman et Pekar[29] pour les excitons auto-piégés dans les cristaux ioniques. Conformément à ce modèle, la structure oscillatoire, observée dans le spectre d'absorption de CuCl, serait due à un processus multi-phonon, provenant d'un fort couplage entre les excitons auto-piégés

et le champ des phonons optiques. Dans ce cas, l'hamiltonien du système, formé d'un exciton auto-piégé couplé aux phonons du réseau, s'écrit :

$$H = H_{exc} + H_L + H_{int} \qquad 3.29$$

où $H_{exc}$, $H_L$ et $H_{int}$ désignent les hamiltoniens respectifs de l'exciton, du réseau et de l'interaction de l'exciton avec les vibrations du réseau.

Les solutions de H sont obtenues en minimisant l'énergie totale du système, suivant la théorie du polaron de Pekar[30]. En première approximation, la fonction d'onde du système $\Psi$ peut s'écrire :

$$\Psi(r_e, r_t, q) = \psi(r_e, r_t)\ \phi(q) \qquad 3.30$$

où $\psi$ et $\phi$ désignent respectivement les fonctions d'onde de l'exciton et du réseau, chacune d'elle étant normalisée séparément; q désigne les coordonnées normales des modes de vibrations du réseau.

La probabilité de transition entre les états vibrationnels de l'état fondamental et de l'état excité électroniques du cristal s'écrit :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle i|\underline{\varepsilon}.\underline{p}|f\rangle\right|^2 \delta(\hbar\omega - E_f + E_i) \qquad 3.31$$

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ désignent respectivement l'état initial et l'état final du système :

$$|i\rangle = \phi_{o,n}(q)\ |O\rangle$$

$$|f\rangle = \phi_{ex,n'}(q')\ |ex\rangle \qquad 3.32$$

$|O\rangle$ et $|ex\rangle$ sont les déterminants de Slater correspondant à l'état fondamental et l'état excité du système électronique; n et n' désignent l'ensemble des nombres quantiques de vibration.

En faisant l'approximation de Franck-Condon et en

sommant sur les états vibrationnels n', Song[26] obtient la probabilité de transition suivante :

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n'} |\langle O|\underline{\varepsilon}.\underline{p}|ex\rangle|^2 |\langle \phi_{o,n}(q)|\phi_{ex,n'}(q')\rangle|^2 \delta(\hbar\omega - E_\lambda - p\hbar\omega_1) \quad 3.33$$

où p désigne le nombre entier de phonons émis et $E_\lambda$ le niveau excitonique correspondant à l'état $\lambda$ du mouvement interne de l'exciton compté à partir du niveau fondamental du cristal.

Si l'on tient compte de la théorie de Huang et Rhys[31], l'expression (3.33) peut se mettre sous la forme suivante :

$$W \propto |\langle O|\underline{\varepsilon}.\underline{p}|ex\rangle|^2 . \exp|-S(2\bar{N}+1)| . \left(\frac{\bar{N}+1}{\bar{N}}\right)^{p/2} . \quad 3.34$$

$$I_p\left(2S\sqrt{\bar{N}(\bar{N}+1)}\right) . \delta(\hbar\omega - E_\lambda - p\hbar\omega_1)$$

Dans cette expression :

$$\bar{N} = \left|\exp\left(\frac{\hbar\omega_1}{k_o T}\right) - 1\right|^{-1}$$

$I_p$ = fonction de Bessel modifiée.

S désigne le facteur de Huang et Rhys[31]

Ce facteur peut être considéré comme le nombre moyen de phonons intervenant dans la relaxation du réseau autour de l'exciton auto-piégé.

Dans les cas pratiques où les études d'absorption sont effectuées aux très basses températures, tous les termes contenant $\bar{N}$ peuvent être développés autour de $\bar{N} = 0$. L'expression (3.34) s'écrit alors sous la forme suivante :

$$W \propto |\langle O|\underline{\varepsilon}.\underline{p}|ex\rangle|^2 \exp(-S) \frac{S^p}{p!} \quad 3.35$$

Le calcul de l'intensité des bandes d'absorption multi-phonon montre que cette intensité décroît lorsque le nombre de phonons émis augmente.

La comparaison des résultats théoriques[26] et expérimentaux[3], obtenus avec CuCl, permet de tirer deux conclusions :

- L'interaction exciton-phonon optique est importante à cause de la masse considérable des trous dans CuCl. Dans ce cas, on obtient une nouvelle quasi-particule "exciton-phonon".

- Le modèle de l'exciton auto-piégé permet d'expliquer, d'une manière satisfaisante, la structure vibrationnelle observée.

## 2.2. Spectres de photoconductivité

La structure vibrationnelle qui caractérise le spectre d'absorption de CuCl[3] se manifeste aussi dans le spectre de photoconductivité[4]. On peut alors être tenté de conclure que ces deux phénomènes sont de même nature, c'est-à-dire que la durée de vie des photoporteurs est également oscillatoire à cause de leur interaction avec les phonons. Une telle interprétation nécessiterait, pour être valable, une distribution homogène des photoporteurs dans les cristaux, ce qui n'est pas le cas en général, car le coefficient d'absorption intrinsèque K est élevé. On prévoirait, d'autre part, des durées de vie extrêmement courtes, $\lesssim 10^{-12}$ sec. Or, des mesures, effectuées sur le déphasage entre l'éclairement et le signal photoélectrique dans CdS[32] et CdTe[33], montrent que la durée de vie est au moins $10^{7}$ fois plus grande. Il en résulte que l'inhomogénéité de la photoexcitation du cristal constitue un facteur important dont il convient de tenir compte.

L'absorption excitonique se caractérise par un coefficient K de l'ordre de $10^{4}$ à $10^{6}$ $cm^{-1}$, de sorte que les photoporteurs, créés dans des couches de $10^{-2}$ à 1 µm d'épaisseur, sont fortement influencés par l'état de la surface du cristal. Une surface "mauvaise" contient une densité de centres de recombinaison qui peut être beaucoup plus élevée que celle existant dans le volume. Il en résulte une durée de vie des photoporteurs beaucoup plus faible en surface qu'en volume.

De Vore[34] a étudié théoriquement ce phénomène. En particulier, il a calculé la variation du rendement de la photoconductivité en fonction de la densité optique Kd (d = épaisseur du cristal). Les résultats essentiels de ce calcul sont portés sur la figure 3.3. Pour des densités optiques Kd < 1, le rendement de la photoconductivité Q ne dépend pas des conditions de surface. Au contraire, pour Kd > 10, l'effet de surface devient important. On peut alors distinguer deux cas :

- Si la vitesse de recombinaison en surface $U_s$ est plus faible que la vitesse de recombinaison en volume $U_v$, Q est constant (courbe 1). Dans ce cas, Q est indépendant du coefficient d'absorption K.

- Si $U_s >> U_v$, Q diminue lorsque Kd augmente. Dans ce cas, le rendement de la photoconductivité est une fonction décroissante du coefficient d'absorption. Une raie d'absorption induit une diminution de Q. Il en résulte que la structure vibrationnelle, observée dans les spectres de photoconductivité peut être due uniquement à une variation de la profondeur de pénétration du flux lumineux dans le cristal.

# CHAPITRE IV

## ECHANTILLONS ET DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

L'objet de ce chapitre est de décrire les conditions de préparation des échantillons d'oxyde cuivreux qui ont été étudiés et de présenter les dispositifs expérimentaux mis au point ainsi que les méthodes de mesure de la conductivité, de la photoconductivité et des effets Hall et photo-Hall.

### 1. PREPARATION DES COUCHES MINCES DE $Cu_2O$ [1]

Les couches minces de $Cu_2O$ sont obtenues par oxydation de cuivre déposé par sublimation sur une lamelle de quartz. La sublimation est réalisée sous un vide de $10^{-5}$ Torr, la lamelle étant disposée à 20 cm du creuset.

Le courant de chauffage du creuset est ajusté pour que la vitesse de dépôt soit environ de 2 Å/sec. Après avoir déposé des électrodes en or à chaque extrémité de la lamelle, on place celle-ci dans un four, sur un support électriquement isolant (fig. 4.1).

La température au niveau de la couche est alors rapidement portée à 400°C dans un vide de $10^{-4}$ Torr et oxydée pendant 10 minutes sous une pression d'oxygène de 1 Torr. Après l'oxydation, un recuit pendant 5 minutes est opéré à 700°C et dans un vide de $10^{-2}$ Torr. Puis la couche de $Cu_2O$ ainsi obtenue est refroidie dans un vide de $10^{-4}$ Torr; la durée de refroidissement est de plusieurs heures.

Le fait de disposer de contacts électriques sur les échantillons permet le contrôle de la conductivité pendant la durée de la préparation et du refroidissement.

Les conditions d'oxydation choisies correspondent à la région de stabilité de l'oxyde cuivrique CuO (point C de la fig. 4.2). Cependant, le passage de la phase Cu à la phase CuO se fait par l'intermédiaire de la phase $Cu_2O$. Pendant ces

transformations, la résistance électrique de la lame varie à partir d'une valeur très faible (phase Cu) jusqu'à une valeur maximale (phase $Cu_2O$) pour ensuite diminuer (formation d'une phase $Cu_2O$ plus riche en oxygène ou même du CuO). L'oxydation doit être interrompue au moment où la phase $Cu_2O$ s'amorce, c'est-à-dire lorsque la résistance de la lame passe par son maximum. Cela n'est strictement vrai que pour une lame infiniment mince. Pour une lame d'épaisseur finie, on admettra que, lorsque le cuivre, qui est en contact avec le quartz, s'oxyde en $Cu_2O$, la surface libre ne s'oxyde pas en CuO. Cette hypothèse est justifiée par le processus admis pour la formation de $Cu_2O$ : au cours de l'oxydation, c'est le cuivre qui diffuse vers la surface libre.

Le recuit à 700°C (point D de la fig. 4.2) est effectué dans la région de stabilité de $Cu_2O$. Il favorise la croissance des cristallites (dimensions de quelques $mm^2$).

Cette méthode d'oxydation et de recuit à contrôle électrique nous a permis d'obtenir, de façon reproductible, des couches minces d'épaisseur variant entre 0,05 et 0,25 µm, présentant une structure excitonique dans les spectres d'absorption[1][2].

D'autre part, l'oxydation à des températures relativement basses (400°C) permet d'éviter la sublimation du cuivre pendant l'échauffement initial sous vide et le risque de diffusion du cuivre dans le quartz.

Après le recuit, on refroidit la couche mince obtenue et on mesure sa résistance R en fonction de la température. A titre d'exemple, on porte, sur la fig. 4.3, la courbe $R = f(\frac{1}{T})$ obtenue pendant le refroidissement avec une lame d'épaisseur d'environ 0,13 µm. Cette courbe présente deux parties linéaires ayant des pentes de 0,5 et 0,48 eV et une région de transition où R décroît lorsque T décroît.

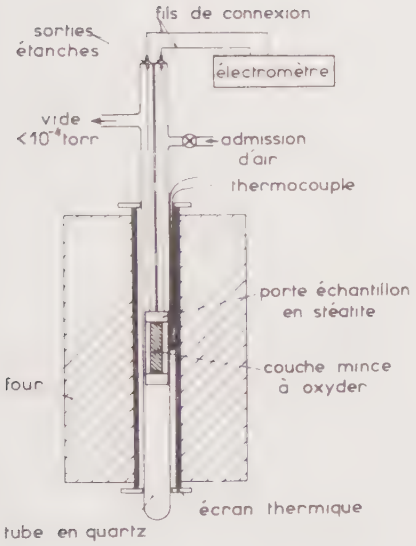



Fig. 4.1 - Schéma du dispositif de préparation des couches minces de $Cu_2O$.

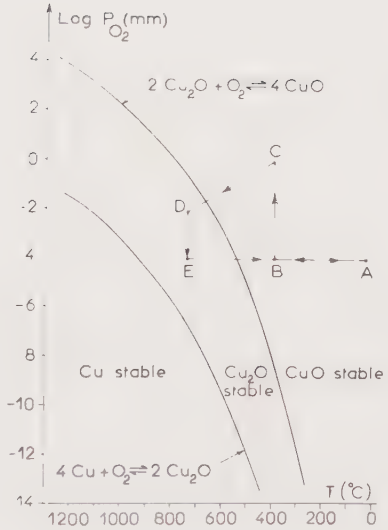



Fig. 4.2 - Représentation du processus d'obtention des couches minces de $Cu_2O$ : AB = chauffage, C = oxydation , D = recuit , EA = refroidissement.

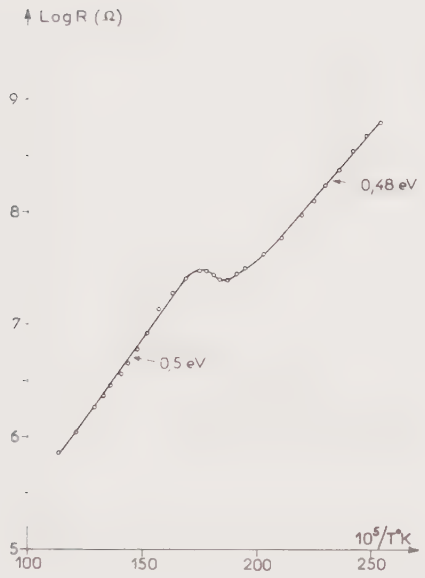



Fig. 4.3 - Variation du log. de la résistance R en fonction de $\frac{1}{T}$, pour une couche mince de $Cu_2O$ refroidie juste après sa préparation.

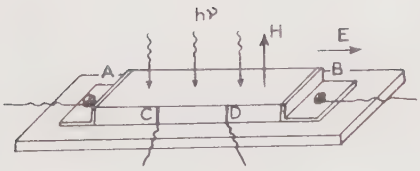



Fig. 4.4 - Disposition des électrodes sur l'échantillon.

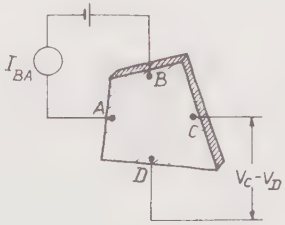



Fig. 4.5 - Disposition des électrodes selon la méthode de mesure de Van der Pauw.

## 2. PREPARATION D'ECHANTILLONS EPAIS DE $Cu_2O$

### 2.1. Oxydation, recuit et mode de refroidissement

Les échantillons d'épaisseur égale ou supérieure à 0,3 mm sont préparés dans notre laboratoire par synthèse directe[3][4]. Des lames de cuivre Johnson-Matthey sont oxydées à 1050°C, sous une pression d'oxygène de 200 Torrs. Après l'oxydation, on procède, soit à un refroidissement lent à vitesse constante (∿ 20°C/heure) sous un vide variant entre $10^{-1}$ et $10^{-6}$ Torr, soit à un recuit prolongé (12 à 96 heures) sous des pressions d'oxygène variant entre 300 et $10^{-4}$ Torrs environ, suivi d'un refroidissement lent ou rapide. On obtient ainsi différents types d'échantillons dont on donnera la classification et les propriétés de transport au chapitre suivant.

### 2.2. Nature et disposition des électrodes

Les électrodes sont réalisées, soit par sublimation sous vide d'une mince couche d'or, soit par pulvérisation cathodique de platine en atmosphère d'argon. Un bon contact ohmique est ainsi assuré. Toutefois, si l'adhérence du platine sur la surface naturelle de $Cu_2O$ résiste aux variations thermiques (entre 10 K et 700 K environ), il n'en est pas de même pour l'or. C'est pourquoi, dans ce dernier cas, on procède généralement, avant la métallisation, à une attaque de la surface par l'acide nitrique concentré ou dilué, suivie d'un lavage à l'eau bidistillée.

Les mesures de conductivité et de photoconductivité nécessitent la présence de deux électrodes qui sont le plus souvent déposées, soit à la surface, soit aux deux extrémités de l'échantillon. Quant aux mesures d'effet Hall ou photo Hall, la réalisation d'au moins trois à quatre électrodes est nécessaire. A titre d'exemple, on montre sur la fig. 4.4 la disposition classique de quatre électrodes. Les électrodes A et B sont en or sublimé ou en platine pulvérisé. Le contact électrique se fait par pression (lame ressort ou équerre). Les électrodes latérales C et D sont de même nature que A et B.

Toutefois, dans ce cas, le contact électrique est réalisé par des fils très fins de cuivre ou de platine rendus solidaires de l'échantillon par l'intermédiaire de la pâte d'argent.

Une autre disposition des électrodes est illustrée sur la fig. 4.5. Elle est le plus souvent utilisée, lorsqu'il s'agit d'étudier des monocristaux de forme géométrique quelconque. Les électrodes A, B, C et D sont disposées sur le contour de l'échantillon. Elles jouent des rôles équivalents, comme on le verra au paragraphe 5.

## 3. DISPOSITIFS CRYOSTATIQUES ET PORTE-ECHANTILLONS

Dans notre travail, nous avons été amené à étudier la conductivité, la photoconductivité, les effets Hall et photo-Hall dans un domaine de températures s'étendant de 10 K à 600 K environ. Aussi avons-nous utilisé successivement un "cryostat" permettant de faire varier la température entre 110 K et 570 K environ, un cryostat à hélium liquide et, enfin, une enceinte thermique montée sur un électro-aimant, permettant de couvrir le domaine de températures compris entre 80 K et 1000 K environ. Cette dernière enceinte servira aussi au recuit des échantillons.

Dans ces trois dispositifs, un vide de $10^{-6}$ à $10^{-8}$ Torr est réalisé, le plus souvent à l'aide d'un groupe de pompage analogue à celui utilisé par Zielinger et al.[5][6]. Ce groupe est essentiellement composé d'une pompe à palettes, d'une pompe à diffusion de mercure, de deux pièges refroidis à l'azote liquide et d'une jauge à cathode froide servant à la mesure du vide (fig. 4.6).

Avec le cryostat à hélium liquide, l'utilisation d'une pompe ionique Riber de débit égal à 12,5 l/sec. s'est avérée très satisfaisante.

### 3.1. Cryostat à température variable (T = 110 à 570 K)

Ce cryostat, en acier inoxydable, a été réalisé au Laboratoire. Son schéma est représenté sur la fig. 4.7a). La

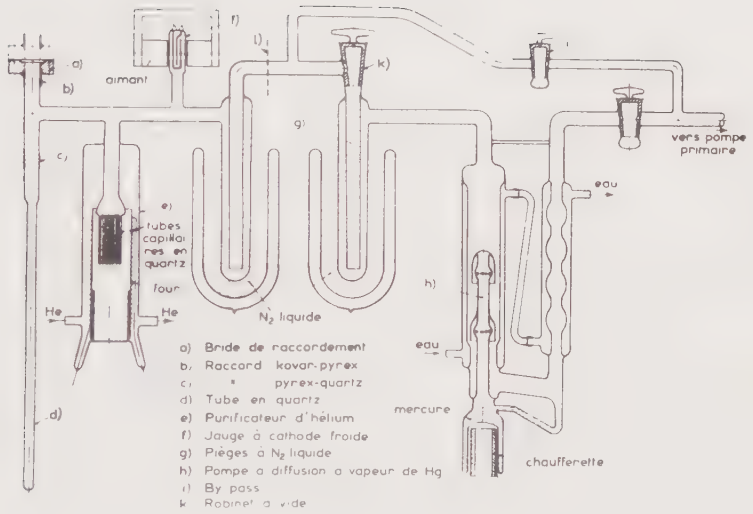



Fig. 4.6 - Dispositif de pompage à diffusion de mercure[6].

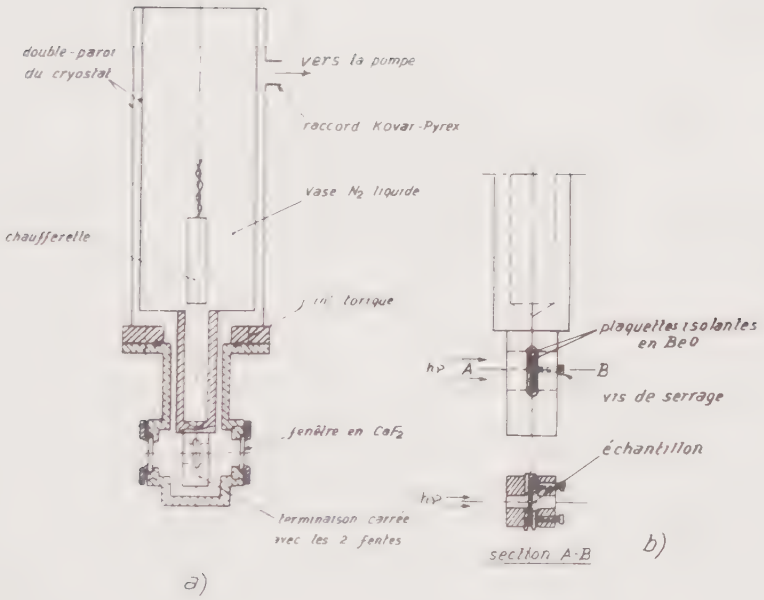



Fig. 4.7 - a) Schéma du cryostat permettant de faire varier la température entre 110 K et 570 K environ; b) Appendice du cryostat et fixation de l'échantillon.

partie importante de ce cryostat est constituée par l'appendice qui prolonge le fond du vase intérieur. Cet appendice est un bloc de cuivre cylindrique qui sert comme porte-échantillon, et qui assure le refroidissement ou le réchauffement de l'échantillon par conduction métallique. Une fente, percée dans la partie inférieure de l'appendice, permet le passage du faisceau lumineux. L'échantillon est introduit dans un logement aménagé dans un plan perpendiculaire à celui de la fente. Il est maintenu entre quatre plaquettes d'oxyde de béryllium dont le rôle est de réaliser un bon isolement électrique et une bonne conduction thermique. Les deux fils de connexion sont soudés électriquement à deux lamelles souples de nickel qui viennent s'appliquer sur les électrodes en or ou en platine préalablement déposées à chaque extrémité de l'échantillon. L'utilisation de ces lamelles permet d'assurer un bon contact électrique sur une grande surface. L'un des deux fils de connexion est en même temps l'une des composantes du thermocouple Cuivre-Constantan, dont la soudure est ainsi en contact avec l'échantillon par l'intermédiaire d'une lamelle de nickel. Le choix du nickel est motivé par la conductivité thermique relativement faible de ce métal; il permet de réduire la différence entre la température indiquée par le thermocouple et celle de l'échantillon de $Cu_2O$. La réalisation d'une des connexions par l'un des fils du thermocouple a permis de limiter à trois le nombre de sorties du cryostat. Elle n'a introduit aucune perturbation dans la conductivité ou la photoconductivité du cristal.

L'ensemble composé de l'échantillon, des plaquettes d'oxyde de béryllium et des lamelles de nickel est fixé contre l'appendice du cryostat à l'aide de deux vis de serrage (fig. 4.7b).

Le bloc porte-échantillon possède un alésage axial communiquant avec le vase à azote permettant, le cas échéant, de loger une résistance chauffante.

Le passage du faisceau lumineux est assuré par la présence de deux fenêtres en fluorine.

Lorsque le vase interne est rempli d'azote liquide, la température mesurée au niveau de l'échantillon est

d'environ 110 K. L'éclairement dans le proche infrarouge n'introduit aucune variation décelable de la température. Avec la résistance chauffante, il y a lieu de ne pas dépasser une température de l'ordre de 570 K pour ne pas endommager les soudures du cryostat.

Le dispositif composé du groupe de pompage et du cryostat possède plusieurs degrés de liberté qui permettent d'effectuer la mise au point optique (fig. 4.8). La platine, au centre de laquelle le cryostat est monté, possède deux mouvements de translation suivant des directions perpendiculaires dans le plan horizontal. De plus, elle peut tourner autour d'un axe vertical, et sa hauteur est réglable.

La plupart des études de conductivité et de photoconductivité de $Cu_2O$ ont été effectuées à l'aide de ce dispositif.

### 3.2. Enceinte thermique (80 K à 1000 K) [5] [6]

Cette enceinte thermique réalisée par Zielinger et al.[5] sert, soit comme dispositif de recuit des échantillons de $Cu_2O$, soit pour des études de conductivité, de photoconductivité et d'effets Hall et photo Hall à des températures plus basses que T = 110 K. On en trouve une description très détaillée dans la thèse de Zielinger[6]. Elle est constituée essentiellement d'un tube en quartz (fig. 4.9) qu'on peut plonger, soit dans un cryostat, soit dans un four. Ce tube est scellé par l'intermédiaire d'un raccord Kovar-pyrex à une bride de raccordement. Le porte-échantillon qu'il contient comporte une sphère en pyrex sur laquelle sont greffés des raccords Kovar-pyrex : raccord central permettant le passage d'une tige en acier inoxydable et des raccords périphériques pour le passage des fils d'un thermocouple et des fils de connexion. A l'aide de disques en stéatite enfilés sur la tige centrale, on assure un bon isolement électrique. Cette tige se termine par un support en stéatite sur lequel l'échantillon est fixé et dans lequel on a aménagé une cavité pour loger la pointe du thermocouple.

A l'aide de ce dispositif, on peut faire varier la température de l'échantillon entre 80 K et 1000 K environ.

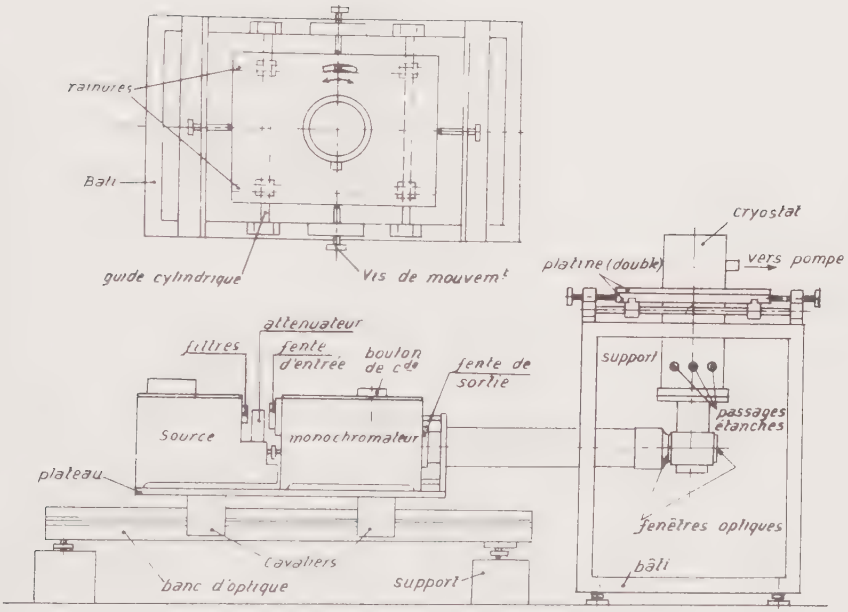



Fig. 4.8 - Schéma de l'ensemble du dispositif, composé du monochromateur, du cryostat et des supports.

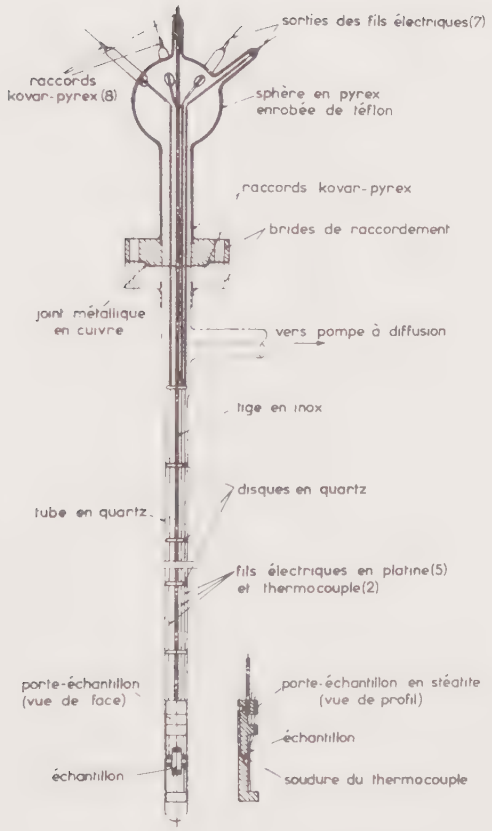



Fig. 4.9 - Schéma du porte-échantillon, utilisé pour les mesures de conductivité et d'effet Hall aux hautes températures[6].

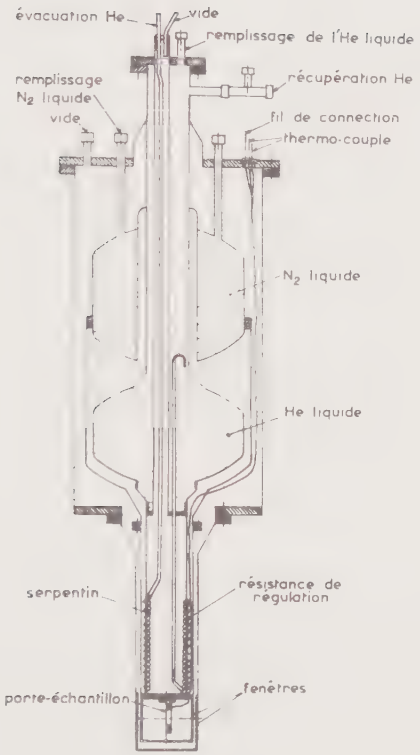



Fig. 4.10 - Schéma du cryostat à hélium liquide utilisé pour les mesures de photo-conductivité à 10 K et 40 K.

3.3. Cryostat à hélium liquide (10 K)

La fig. 4.10 montre le schéma du cryostat TBT à hélium liquide qui a été utilisé pour les études de photoconductivité. Bien qu'il soit pourvu d'un système de régulation qui permet de faire varier la température entre 300 K et 10 K, nous l'avons utilisé uniquement pour les mesures aux très basses températures. Il n'a pas été possible de descendre au-dessous de 10 K environ à cause de l'échange thermique entre l'échantillon et le vase d'hélium qui se fait par conduction métallique.

Le porte-échantillon est constitué par une plateforme en cuivre. L'isolement électrique est réalisé à l'aide d'une plaque d'oxyde de béryllium collée contre le cuivre. La température est mesurée avec un thermocouple or-fer dont la pointe est fixée sur la plaque de BeO, au voisinage immédiat de l'échantillon.

4. DISPOSITIFS OPTIQUES

L'étude de la distribution spectrale de la photoconductivité et de l'effet photo-Hall requiert un éclairement monochromatique. Si, dans la région visible du spectre, l'oxyde cuivreux est relativement photosensible, il n'en est pas de même lorsque l'éclairement se fait dans le proche infrarouge. D'autre part, la forte impédance des échantillons ($R > 10^{12}$ à $T \simeq 200$ K) rend les mesures d'effet photo-Hall très délicates, voire impossibles.

Aussi est-il nécessaire de disposer de l'éclairement le plus intense possible. Il existe des sources lumineuses intenses telles que les lampes à Xénon et les lasers. Toutefois, dans notre cas, de telles sources ne sont pas adéquates. En effet, les lasers donnent une lumière monochromatique de longueur d'onde fixe : ce qui ne permet pas l'étude de la distribution spectrale de la photoconductivité. Quant aux lampes à Xénon, outre qu'elles ne sont pas très stables, elles ne donnent pas un flux suffisamment intense dans le proche infrarouge. C'est pourquoi, on a utilisé, soit des lampes à filament de

tungstène de puissance d'environ 100 à 150 W, soit des lampes "quartz-iodine" de puissance d'environ 50 à 100 W, soit encore un globar refroidi par eau.

## 4.1. Monochromateurs

Nos études ont nécessité l'utilisation de deux types de monochromateurs de dispersions différentes.

### 4.1.1. Monochromateur Bausch et Lomb

Ce monochromateur très lumineux, de type "High Intensity" est ouvert à f/3,5. A l'aide de trois réseaux utilisés au premier ordre, il permet de couvrir le domaine spectral compris entre 0,4 et 3,2 µm (voir tableau 4.1). La dispersion varie entre 74 Å/mm et 256 Å/mm suivant le réseau utilisé. Les fentes d'entrée et de sortie ont une largeur réglable entre 0 et 6 mm.

L'examen du faisceau lumineux (fig. 4.11) montre que l'image de la fente d'entrée se forme sur la fente de sortie, mais qu'elle est réduite; le rapport de réduction est égal à 0,56. On a porté sur le tableau 4.1 les valeurs des bandes passantes de l'éclairement, que nous avons utilisé pour obtenir rapidement les seuils et les bandes de photoconductivité extrinsèque les plus importants. Cet éclairement est, également, suffisamment intense pour permettre l'étude de l'effet photo-Hall sur des échantillons de haute impédance.

La focalisation du faisceau lumineux est réalisée à l'aide d'un système de lentilles en quartz fondu. A la sortie du monochromateur, le système de focalisation est placé dans un tube métallique noirci à l'intérieur, en vue d'éviter toute lumière parasite.

Entre la source de lumière et le monochromateur, on a réalisé un support permettant de placer, soit des filtres colorés passe-haut (en longueur d'onde) pour arrêter les ordres supérieurs de diffraction, soit des atténuateurs préalablement étalonnés pour faire varier l'intensité de l'éclairement de l'échantillon. Sur le tableau 4.2, on a porté la nomenclature des filtres colorés utilisés.

| Réseau Bausch et Lomb | Visible | IR ≠ 1 | IR ≠ 2 |
|---|---|---|---|
| Domaine spectral | 0,40 - 0,70µm | 0,70 - 1,60µm | 1,40 - 3,20µm |
| Bande passante | 220 Å | 380 Å | 770 Å |

Tableau 4.1

Réseaux utilisés avec le monochromateur Bausch et Lomb "High Intensity" et bandes passantes correspondantes de l'éclairement utilisé.

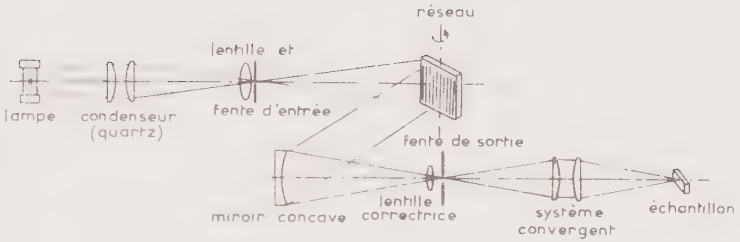



Fig. 4.11 - Trajet du faisceau lumineux dans le monochromateur Bausch et Lomb "High Intensity".

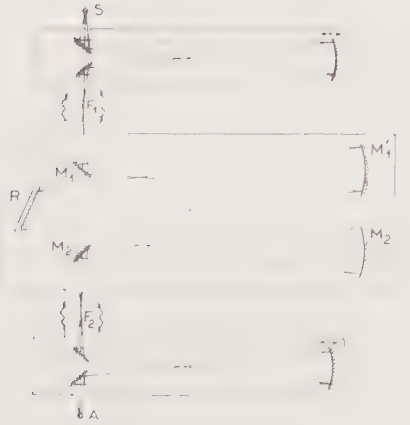



Fig. 4.12 - Trajet du faisceau lumineux dans le monochromateur HUET-M65.

| Domaine spectral | 0,40-0,70µm | 0,70-1 µm | 1-1,3µm | 1,3-2,05 µm | 2,05-3,20µm |
|---|---|---|---|---|---|
| Filtre coloré | Corning 3,68 | Iéna RG 2 | Iéna RG 8 | Silicium traité en surface | Germanium traité en surface |

Tableau 4.2

Domaine spectral d'utilisation
des filtres colorés.

L'ensemble du dispositif composé du monochromateur, du croystat et du support du cryostat est représenté sur la fig. 4.8.

4.1.2. Monochromateur HUET, de type M65

Ce monochromateur à réseaux, de focale 650 mm, a une ouverture égale à f/4,5. Il permet de couvrir un très large domaine spectral, s'étendant de 0,3 à environ 20 µm, grâce à un jeu de cinq réseaux Jobin-Yvon. Pour avoir une intensité lumineuse suffisamment forte et une bande passante suffisamment étroite, on utilise ces réseaux dans le premier ordre. La dispersion du monocromateur dépend évidemment du nombre de traits par mm du réseau utilisé. Elle est, en particulier, égale à 12 Å/mm pour le réseau à 1220 traits/mm travaillant au premier ordre. Sur le tableau 4.3, nous précisons les régions spectrales correspondant à chacun des réseaux.

Les réseaux sont facilement interchangeables. Ils sont préalablement réglés sur leurs montures. Un montage point-trait-plan permet d'effectuer le remplacement d'un réseau sans réglage supplémentaire ni calibration. Des vérifications régulières ont montré que la longueur d'onde affichée par le monochromateur est reproductible à 2 Å près. Compte tenu de la largeur des bandes de photoconductivité dans le proche infrarouge, une telle reproductibilité est très satisfaisante.

La focalisation du réseau lumineux sur la fente d'entrée $F_1$ et sur l'échantillon A est réalisée par deux systèmes identiques (fig. 4.12). Chacun de ces systèmes est constitué par 2 miroirs plans et un miroir sphérique concave d'ouverture sensiblement égale à celle du monochromateur. L'utilisation d'un tel dispositif est nécessaire, lorsqu'on explore un large domaine spectral et, surtout, lorsqu'on effectue des études dans l'infrarouge. Ainsi, les problèmes de chromatisme et de transmission sont résolus.

Les filtres colorés ainsi que les atténuateurs d'intensité sont placés sur la fente de sortie $F_2$. En plus de ceux

mentionnés dans le paragraphe précédent, un jeu de quatre autres filtres à large bande, fournis par HUET, permettent d'arrêter les ordres supérieurs dans le domaine spectral compris entre 4 et 20 µm.

4.1.3. Courbes de réponse des monochromateurs

La photoconductivité est fonction de l'intensité de la lumière incidente. Aussi est-il nécessaire de connaître les courbes de réponse des monochromateurs pour effectuer le tracé des spectres de photoconductivité. Contrairement au cas des mesures optiques, où le détecteur de rayonnement peut avoir une distribution spectrale quelconque de la réponse photoélectrique, dans le cas des mesures de photoconductivité, le détecteur doit avoir une réponse indépendante de la longueur d'onde. C'est pourquoi nous avons utilisé un détecteur thermique constitué par une thermopile Kipp et Zonen compensée. La sensibilité de cette thermopile est égale à 12,3 µV pour une densité de lumière de 1 $W/m^2$ et pour une ouverture maximum du diaphragme.

Avec les sources lumineuses employées, une tension continue de 1 µV correspond à une densité d'environ $4x10^{13}$ photons/$cm^2$.sec. pour une longueur d'onde $\lambda$ = 1 µm. Dans ce cas, l'utilisation d'un microvoltmètre est donc nécessaire pour la mesure du flux lumineux.

Sur les figures 4.13 et 4.14, nous portons les courbes de réponse obtenues respectivement avec les monochromateurs Bausch et Lomb et HUET-M65 éclairés avec une lampe à filament de tungstène.

5. METHODES ET APPAREILS DE MESURE

Les mesures de conductivité et d'effets Hall et photo-Hall sont effectuées par une méthode de courant continu. Quant à celles de photoconductivité, nous avons utilisé aussi bien une méthode de courant continu qu'une méthode alternative, suivant la photosensibilité des échantillons.

| Réseau nombre de tr/mm | 1221,2 | 610,6 | 305,3 | 152,65 | 76,32 |
|---|---|---|---|---|---|
| Longueur d'onde de miroitement | 0,75 µm | 1,50 µm | 3,00 µm | 6,00 µm | 12,0 µm |
| Domaine spectral d'utilisation | 0,40-1,25µm | 1-2,5µm | 2-5µm | 4-10µm | 8-20µm |
| Bande passante (Å) | 12 à 24 | 24 à 48 | 48 à 96 | 96 à 192 | 192 à 384 |

Tableau 4.3

Réseaux utilisés avec le monochromateur HUET-M65 et bandes passantes correspondantes de l'éclairement utilisé.

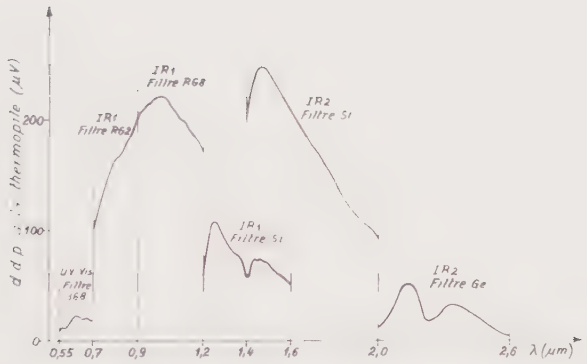



Fig. 4.13 - Courbe de réponse du monochromateur Bausch et Lomb "High Intensity", éclairé par une lampe "Quartz-Iode".

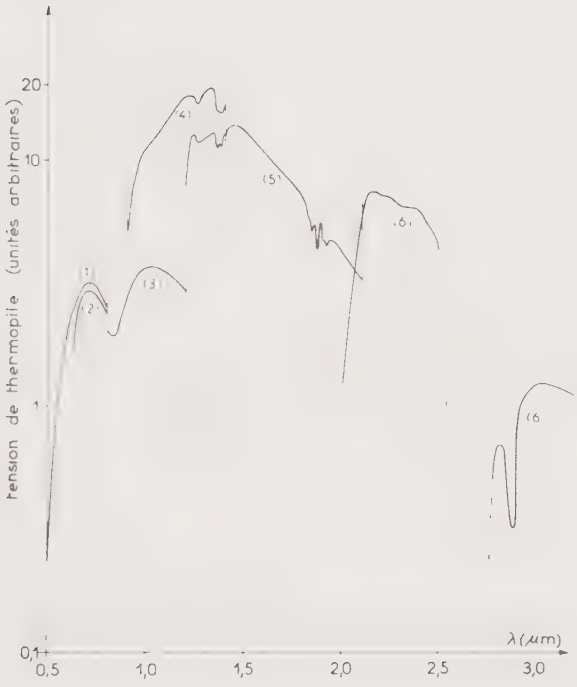



Fig. 4.14 - Courbe de transmission du monochromateur HUET-M65, éclairé par une lampe à filament de tungstène.
Réseau de 1220 tr/mm :(1) sans filtre, (2) avec un filtre Iena-RG2, (3) avec un filtre Iena-RG8.

Réseau de 610 tr/mm : (4) avec un filtre Iena-RG8, (5) avec un filtre en silicium.

Réseau de 305 tr/mm : (6) avec un filtre en germanium.

## 5.1. Mesures de la conductivité et des effets Hall et photo-Hall

La méthode de mesure de la conductivité (ou résistivité) et des effets Hall et photo-Hall que nous avons utilisée est celle suggérée et appliquée chez Philips par Van der Pauw[7]. Comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.2, elle a l'avantage de s'appliquer à des échantillons de forme géométrique quelconque, pourvu que les électrodes soient disposées à la périphérie de l'échantillon. En particulier, elle s'applique aux monocristaux de $Cu_2O$ qui se présentent le plus souvent sous la forme de domaines dans une grande lame.

La fig. 4.5 montre la disposition des quatre électrodes A, B, C et D, qui jouent des rôles équivalents. On peut appliquer une tension entre deux électrodes quelconques, mesurer la différence de potentiel qui apparaît entre les deux autres et en déduire aussi bien la résistivité que la tension de Hall.

### 5.1.1. Mesure de la résistivité

Une tension continue étant appliquée entre B et A (cas de la fig. 4.5), on mesure le courant $I_{BA}$ qui circule entre ces deux électrodes et la tension $V_C - V_D$ entre les électrodes C et D. On calcule alors le rapport :

$$R_1 = \frac{V_C - V_D}{I_{BA}} \qquad 4.1$$

qui a la dimension d'une résistance.

On peut montrer[7] que, si :

$$R_2 = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}} \quad , \qquad 4.2$$

la résistivité $\rho$ de l'échantillon est donnée par l'expression suivante :

$$\rho = \frac{\pi c}{2 \text{Log} 2} \cdot (R_1 + R_2) . f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \quad (\Omega \text{x cm}) \qquad 4.3$$

où c est l'épaisseur de l'échantillon en cm et $f(\frac{R_1}{R_2})$ est une

fonction qui varie entre 1 et zéro lorsque le rapport $\frac{R_1}{R_2}$ varie entre 1 et l'infini. Cette fonction a été calculée et tracée par Van der Pauw[7] (voir fig. 4.15).

5.1.2. Mesure de l'effet Hall (ou photo-Hall)

Si on applique une tension continue entre deux électrodes croisées, telles que B et D et si une induction magnétique H est établie perpendiculairement à la face (ABCD) de l'échantillon, on peut mesurer entre les électrodes A et C la tension de Hall $V_H$.

La constante de Hall $R_H$ est alors donnée par l'expression suivante :

$$R_H = \frac{V_H.c}{10^8.H\ I_{BD}} \quad (cm^3/Cb) \qquad 4.4$$

où $V_H$ est exprimée en volts, c en cm, H en gauss et $I_{BD}$, courant circulant entre B et D, en ampères.

Connaissant la résistivité $\rho$ et la constante de Hall $R_H$, on peut calculer la mobilité de Hall $\mu_H$ :

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} = \frac{1}{10^8} \frac{V_H\ c}{\rho H\ I_{BD}} \quad (cm^2/v.sec.) \qquad 4.5$$

Dans le cas d'une conductivité unipolaire (par exemple, de type p), la constante de Hall $R_H$ est égale à :

$$R_H = \frac{\alpha}{pe} \qquad 4.6$$

et

$$\mu_H = \alpha \mu_p \qquad 4.7$$

où p et $\mu_p$ désignent respectivement la concentration et la mobilité de déplacement des trous libres, et $\alpha$ est un facteur voisin de l'unité dépendant des mécanismes de diffusion des trous par les impuretés ou les phonons du réseau.

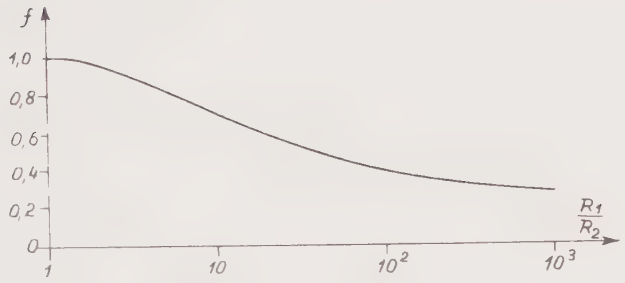



Fig. 4.15 - Représentation de la fonction $f(\frac{R_1}{R_2})$ de Van der Pauw[7].

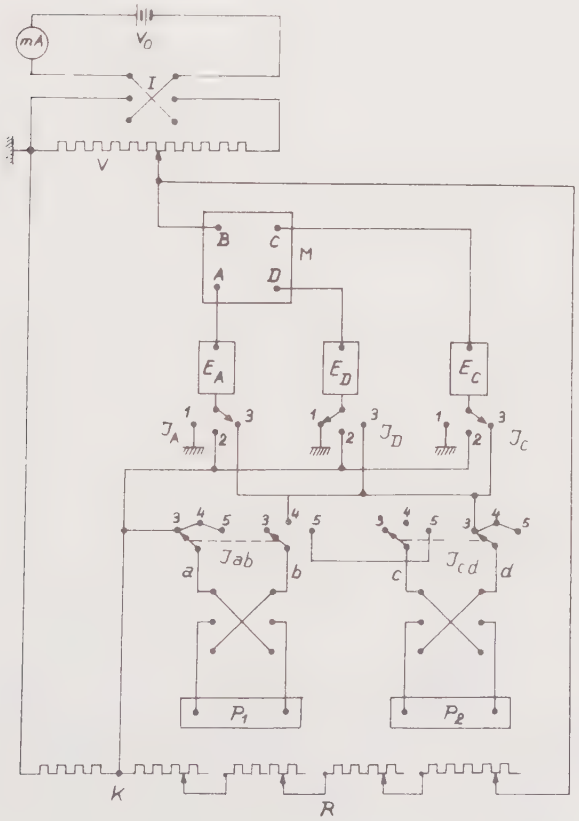



Fig. 4.16 - Circuit de mesure de la conductivité et des effets Hall et photo-Hall par la méthode de Van der Pauw.

5.1.3. Circuit électrique de mesure[5][6]

Le circuit électrique que nous avons utilisé pour les mesures de la conductivité et des effets Hall et photo-Hall est analogue à celui réalisé par Zielinger et al.[5] et décrit par Zielinger dans sa thèse[6]. Nous l'avons adapté à la méthode de mesure de Van der Pauw[7]. Ce circuit dont le schéma est représenté sur la fig. 4.16 est composé essentiellement d'une source de potentiel $V_o$, de trois électromètres Keithley de type 600 A, de deux potentiomètres AOIP et d'un pont de compensation R.

La tension de polarisation $V_o$ des échantillons est fournie, soit par une alimentation stabilisée, soit par des piles. Un inverseur I permet de changer le sens de la polarisation. A l'aide d'un diviseur de tension de résistance interne négligeable par rapport à celle de l'échantillon et d'un milliampèremètre mA, on peut faire varier la tension V appliquée à l'échantillon et connaître sa valeur avec précision.

La mesure de tensions telles que $V_C$-$V_D$ (voir paragraphe 5.1.1) et $V_H$ (voir paragraphe 5.1.2) est effectuée par compensation. Une telle méthode est rendue nécessaire, surtout dans les mesures d'effet Hall, par la faible valeur de $V_H$ par rapport à $V_B$-$V_D$.

5.1.3.1. Mesure de la résistivité

La mesure de la résistivité nécessite la connaissance des courants $I_{BA}$, $I_{BC}$ ainsi que celle des différences de potentiel $V_C$-$V_D$ et $V_A$-$V_D$.

Pour cela, on place le commutateur $J_A$ sur la position 1 et les commutateurs $J_D$ et $J_C$ sur la position 2. On mesure alors le courant $I_{BA}$ à l'aide de l'électromètre $E_A$ et la tension $V_C$-$V_D$ à l'aide des électromètres $E_D$ et $E_C$ et du dispositif de compensation R. Ensuite, on place $J_A$ et $J_D$ sur la position 2 et $J_C$ sur la position 1 et on mesure $I_{BC}$ et $V_A$-$V_D$. A l'aide des relations (4.1) et (4.2), on calcule la résistivité $\rho$.

5.1.3.2. Mesure de l'effet Hall

Les deux grandeurs à mesurer sont le courant $I_{BD}$ et

la tension $V_H$. Pour cela, on place les commutateurs $J_A$, $J_D$ et $J_C$ sur les positions respectives 2, 1 et 3. On établit l'induction magnétique +H : une tension de Hall qu'on note $+V_H$ apparaît entre les électrodes A et C. Il en résulte que la tension totale apparaissant entre A et C est égale à :

$$V_1 = V_A - V_C + V_H \qquad 4.8$$

A l'aide de l'électromètre $E_D$, on mesure le courant $I_{BD}$.

La mesure des tensions se fait par compensation. Ainsi, avec R, on ramène $E_A$ à zéro. Le point K du circuit, la borne a et l'électrode A sont au même potentiel :

$$V_K = V_a = V_A + \frac{V_H}{2} \qquad 4.9$$

Le terme $\frac{V_H}{2}$ est introduit, parce qu'on admet que la différence de potentiel entre A et C (relation 4.8) peut s'écrire sous la forme suivante : $V_1 = (V_A + \frac{V_H}{2}) - (V_C - \frac{V_H}{2})$ 4.10

On place alors le commutateur $J_{ab}$ sur la position 4 et, à l'aide du potentiomètre $P_1$, on effectue la remise à zéro de $E_C$. Le potentiel de la borne b est alors égal au potentiel de l'électrode C :

$$V_b = V_C - \frac{V_H}{2} \qquad 4.11$$

La différence de potentiel indiquée par le potentiomètre $P_1$ est égale à :

$$V_a - V_b = V_A - V_C + V_H = V_1 \qquad 4.12$$

Dans la suite des mesures, on maintient $P_1$ à cette valeur.

On inverse le sens de l'induction magnétique : la tension totale entre A et C est alors égale à :

$$V_2 = V_A - V_C - V_H = (V_A - \frac{V_H}{2}) - (V_C + \frac{V_H}{2}) \qquad 4.13$$

Les deux commutateurs $J_{ab}$ et $J_{cd}$ sont placés sur la position 5 et le potentiomètre $P_2$ est d'abord maintenu au zéro.

A l'aide de la compensation R, on remet $E_A$ au zéro. Il en résulte une nouvelle valeur du potentiel aux bornes K et a :

$$V'_a = V'_K = V_A - \frac{V_H}{2} \qquad 4.14$$

Le potentiel de la borne b est alors égal à :

$$V'_b = V'_K - (V_a - V_b) \qquad 4.15$$

A l'aide du potentiomètre $P_2$, on ramène au zéro l'électromètre $E_C$. Il en résulte que les potentiels respectifs aux bornes c et d s'écrivent :

$$V_c = V'_b$$

$$V_d = V_C + \frac{V_H}{2} \qquad 4.16$$

Il est facile de voir que la tension entre c et d, mesurée à l'aide de $P_2$ est égale au double de la tension de Hall $V_H$ :

$$V_d - V_c = 2V_H \qquad 4.17$$

La même mesure est alors effectuée pour une tension de polarisation de sens opposé.

5.1.3.3. Précision des mesures

Bien qu'on étudie essentiellement la variation thermique des paramètres électriques $\rho$, $R_H$ et $\mu_H$, et non pas leur valeur absolue, il est nécessaire de donner une estimation de la précision des mesures. Une telle estimation permettra, comme nous le verrons au chapitre V, de définir l'ordre de grandeur de ces paramètres.

En examinant les expressions (4.3) et (4.5), qui donnent respectivement la résistivité $\rho$ et la mobilité de Hall $\mu_H$, on obtient les erreurs relatives suivantes :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta c}{c} + \frac{\Delta(R_1+R_2)}{R_1+R_2} + \frac{\Delta f}{f} \qquad 4.18$$

et $$\frac{\Delta\mu_H}{\mu_H} = \frac{\Delta V_H}{V_H} + \frac{\Delta(R_1+R_2)}{R_1+R_2} + \frac{\Delta f}{f} + \frac{\Delta H}{H} + \frac{\Delta I_{BD}}{I_{BD}} \qquad 4.19$$

Compte tenu des erreurs dues à la lecture et aux appareils de mesure, on trouve :

$$\frac{\Delta(R_1+R_2)}{R_1+R_2} \simeq 6\ \%$$

$$\frac{\Delta I_{BD}}{I_{BD}} \simeq 3\ \%$$

L'erreur sur le potentiel de Hall $V_H$ est considérable, car $V_H$ est généralement très petit par rapport aux potentiels des électrodes $V_A$, $V_B$, $V_C$ et $V_D$.

Elle est de l'ordre :

$$\frac{\Delta V_H}{V_H} \simeq 10\ \%$$

Les erreurs de détermination de la fonction f de Van der Pauw sont estimées à : $\frac{\Delta f}{f} \simeq 2\ \%$

Si l'on note, enfin, que $\frac{\Delta C}{C} \sim 3\ \%$ et $\frac{\Delta H}{H} \sim 2\ \%$, on trouve :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \simeq 11\ \% \qquad 4.20$$

et

$$\frac{\Delta\mu_H}{\mu_H} \simeq 23\ \% \qquad 4.21$$

Compte tenu de l'importance de ces erreurs, il y a lieu d'être prudent, lorsqu'il s'agit de comparer les résultats calculés théoriquement avec les données expérimentales sur la mobilité de Hall.

## 5.2. Mesure de la photoconductivité

Les méthodes de mesure de la photoconductivité $\Delta\sigma$ peuvent varier considérablement selon la valeur de $\Delta\sigma$ par rapport à celle de la conductivité $\sigma_o$ à l'obscurité et selon la valeur absolue des impédances des échantillons.

Lorsque $\Delta\sigma >> \sigma_o$, le circuit électrique décrit au paragraphe 5.1.3. peut être utilisé. Toutefois, comme notre travail concerne le plus souvent la distribution spectrale de la photoconductivité et non pas sa valeur absolue, nous avons utilisé un circuit beaucoup plus simple.

Lorsque $\Delta\sigma << \sigma_o$, une méthode dynamique doit être utilisée.

5.2.1. Méthode du courant continu. Circuit de mesure

Dans le cas où les échantillons sont très photosensibles, c'est-à-dire où la condition $\Delta\sigma >> \sigma_o$ est vérifiée, le circuit de mesure est très simple. Il se compose essentiellement d'une source de potentiel $V_o$ et d'un appareil de détection du photocourant. Sur la fig. 4.17, nous représentons le schéma d'un tel circuit. La tension $V_o$ fournie par une alimentation stabilisée est appliquée à l'échantillon par l'intermédiaire d'un diviseur de tension V. Le photocourant $\Delta I$ est mesuré à l'aide d'un électromètre de type Keithley 600 A qui peut détecter un courant inférieur à $10^{-14}$ A. Cet électromètre est muni d'une sortie qui peut être branchée par l'intermédiaire d'une boite de rapports à un enregistreur de type SEFRAM ou MECI, ce qui nous permet de procéder à l'enregistrement du photocourant.

La détermination de la photoconductivité $\Delta\sigma$ à partir de $\Delta I$ est en principe simple. En effet, en désignant respectivement par a, b et c la longueur, la largeur et l'épaisseur de l'échantillon et par V le potentiel appliqué dans le sens de la longueur, $\Delta\sigma$ est donné par l'expression suivante :

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta I}{V} \frac{a}{bc} \qquad 4.22$$

Cette relation montre que, lorsque la photoexcitation est homogène, les spectres de photocourant et de photoconductivité sont superposables. Toutefois, généralement la photoexcitation n'est pas homogène. Si l'on admet, en première approximation que l'épaisseur de la couche photoexcitée est $c = \frac{1}{K}$ où K est le coefficient d'absorption, l'expression (4.22) s'écrit :

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta I}{V} \frac{a}{b}. K \qquad 4.23$$

Pour une valeur constante de $\Delta I$, la photoconductivité est proportionnelle à K. Il en résulte que le spectre de photoconductivité $\Delta\sigma(\hbar\omega)$ et le spectre d'absorption $K(\hbar\omega)$ sont identiques.

Pour obtenir le spectre de photocourant $\Delta I(\hbar\omega)$, il suffit d'exprimer $\Delta\sigma$ en fonction des paramètres des photoporteurs concentration $\Delta p$, durée de vie $\tau_p$ et mobilité $\mu_p$. Dans le cas d'une photoconductivité de type p, on montre[8] que :

$$\Delta p = \eta K I_{L_o} \tau_p \qquad 4.24$$

où $\eta$ est un facteur appelé "rendement quantique" et $I_{L_o}$ le nombre de photons incidents par $cm^2$ et par seconde. La photoconductivité est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta\sigma = e\mu_p.\Delta p = (\eta e I_{L_o}).\mu_p\tau_p.K \qquad 4.25$$

Compte tenu des relations (4.23) et (4.25), le photocourant est égal à :

$$\Delta I = \eta.(e.V. \frac{b}{a}).I_{L_o}.(\mu_p\tau_p) \qquad 4.26$$

Cette expression montre que le photocourant est indépendant du coefficient d'absorption.

Dans le cas d'une photoexcitation non homogène, il y a lieu de distinguer le spectre de photoconductivité du spectre de photocourant.

5.2.2. Méthode alternative

Lorsque $\Delta\sigma << \sigma_o$, il est nécessaire d'utiliser une méthode qui permet de séparer la photoconductivité de la conductivité à l'obscurité. Une telle méthode consiste, par exemple, à moduler l'éclairement et à mesurer le signal photoélectrique à l'aide d'un amplificateur sélectif ou à détection synchrone.

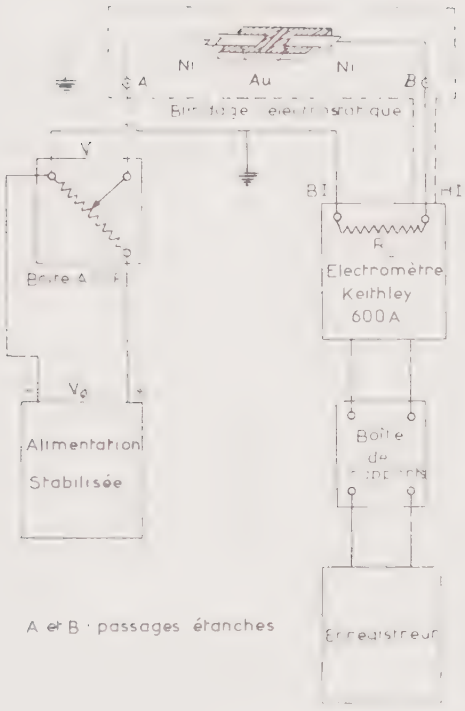



Fig. 4.17 - Circuit de mesure de la photoconductivité par la méthode à deux électrodes.

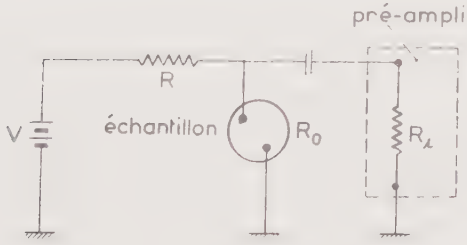



Fig. 4.18 - Schéma du circuit de mesure du signal photoélectrique modulé.

5.2.2.1. Calcul de l'amplitude du signal photoélectrique

La fig. 4.18 montre le schéma du dispositif de mesure du signal photoélectrique créé par une lumière modulée. Une radiation $\hbar\omega$, modulée à l'aide d'un disque muni d'un nombre adéquat d'ouvertures, est envoyée sur un échantillon de résistance à l'obscurité $R_o$. Le circuit électrique se compose d'une source de tension V, de l'échantillon, d'une résistance de charge R et d'un préamplificateur d'impédance d'entrée $R_i$. Sous l'effet de l'éclairement, un photocourant $i_e$ s'établit dans l'échantillon. Il en résulte, aux bornes de la résistance de charge R, une tension v. Cette tension, que nous appelons tension photoélectrique ou signal photoélectrique, est injectée à l'entrée du préamplificateur.

Généralement, le signal photoélectrique v n'est pas proportionnel à la photoconductivité ou la photoconductance des échantillons.

En désignant respectivement par $i_o$ et $i_e$ les courants à l'obscurité et sous éclairement et par $\Delta R_o$, la variation de la résistance de l'échantillon sous l'effet de l'éclairement, on peut calculer le signal v :

$$v = R_o\, i_o - (R_o - \Delta R_o) i_e \qquad 4.27$$

Sachant que :

$$i_o = \frac{V}{R+R_o} \quad \text{et} \quad i_e = \frac{V}{R+R_o-\Delta R_o} \qquad 4.28$$

il en résulte :

$$v = VR \frac{\Delta R_o}{(R+R_o)(R+R_o-\Delta R_o)} \qquad 4.29$$

La photoconductance $\Delta\sigma^*$ est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta\sigma^* = \frac{\Delta R_o}{R_o(R_o-\Delta R_o)} \qquad 4.30$$

Compte tenu des expressions (4.29) et (4.30), on trouve :

$$\Delta\sigma^* = \frac{v(R+R_o)^2}{R_o^2\, VR - vR_o R(R+R_o)} \qquad 4.31$$

Cette expression montre que, dans le cas général, la photoconductance n'est pas proportionnelle au signal photoélectrique. Toutefois, si, comme nous l'avons admis dans ce paragraphe $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o} << 1$, l'expression (4.31) s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta\sigma^* = \frac{1}{RV}\left(1+\frac{R}{R_o}\right)^2 v = cte \times v \qquad 4.32$$

La photoconductance est proportionnelle au signal photoélectrique v. On peut donc se borner à tracer le spectre de v, puisqu'il est superposable au spectre de photoconductance

Remarquons que la mesure du signal photoélectrique v apparaissant aux bornes de l'échantillon donne exactement les mêmes résultats que (4.32).

L'étude de l'expression (4.29) montre qu'on peut trouver entre R et $R_o$ une relation pour laquelle la sensibilité du circuit de la fig. 4.18 est maximum. En effet, en différenciant (4.29) et en écrivant $\frac{dv}{dR} = 0$, on trouve que la résistance de charge correspondant au signal maximum s'écrit :

$$R_{max} = \sqrt{R_o(R_o-\Delta R_o)} \qquad 4.33$$

Dans le cas où $\frac{\Delta R_o}{R_o} << 1$, cette expression se réduit à :

$$R_{max} \simeq R_o \qquad 4.34$$

La photoconductance correspondante s'écrit :

$$\Delta\sigma^*_{max} \simeq \frac{4}{R_o V} v_{max} \qquad 4.35$$

Dans la réalisation pratique du circuit de mesure, il faut donc choisir une résistance de charge R égale à la résistance à l'obscurité de l'échantillon. Toutefois, un tel choix n'est pas toujours possible, surtout lorsqu'il s'agit d'échantillons de très forte impédance ($R_o > 10^{12}$ Ω).

5.2.2.2. Calcul de la phase du signal photoélectrique

L'utilisation d'un amplificateur à détection synchrone permet de mesurer le déphasage entre l'éclairement et le signal photoélectrique qu'il crée. En désignant par f la fréquence de modulation de l'éclairement (supposée sinusoïdale) et par $\tau$ le temps de relaxation du signal photoélectrique, on peut montrer[8] que le déphasage $\Delta\phi$ est donné par la relation suivante :

$$\Delta\phi = \text{Arc.tg } (2\pi f\tau) \qquad 4.36$$

On remarque que $\Delta\phi$ est nul pour $\tau << \frac{1}{2\pi f}$ et égal à $\frac{\pi}{2}$ pour $\tau >> \frac{1}{2\pi f}$ .

A titre d'exemple, si le déphasage minimum qu'on peut mesurer est d'environ 1° et si la fréquence est de 10 cps, on peut mesurer un temps de relaxation de l'ordre de $10^{-4}$ sec.

5.2.2.3. Seuil de sensibilité du circuit

Lorsque le signal photoélectrique devient assez faible, il peut être masqué par les bruits de fond du circuit de mesure. Ces bruits proviennent, soit de l'échantillon, soit des premiers étages amplificateurs, soit enfin de signaux parasites induits dans le circuit. Aussi, lorsque l'ensemble de ces bruits donne un signal du même ordre de grandeur que v, est-il impossible de mesurer une tension photoélectrique. On peut alors définir le seuil de sensibilité du circuit comme le signal photoélectrique minimum qui puisse être détecté par ce circuit. Ce seuil est généralement pris comme étant égal au bruit. Il en résulte que, dans le cas de signaux très faibles, le système de détection doit être conçu pour réaliser un rapport signal-bruit le plus grand possible. Comme le spectre du bruit est généralement très large (bruit blanc), on utilise des amplificateurs à très faible bande passante, tels que les amplificateurs sélectifs ou les détections synchrones.

En désignant par $v_b$ le signal le plus faible qu'on puisse détecter, on obtient une photoconductance correspondante, dans le régime du maximum de sensibilité :

$$\Delta\sigma_b^* = \frac{4}{R_o V} v_b \qquad 4.37$$

On remarque que $\Delta\sigma_b^*$ est d'autant plus faible que la résistance de l'échantillon $R_o$ et le potentiel appliqué V sont plus élevés. Toutefois, on ne peut pas augmenter V à volonté sans introduire des perturbations supplémentaires.

Il y a donc des conditions optima à chercher. L'une de ces conditions, qui s'est avérée la plus importante, consiste à effectuer un blindage efficace contre les signaux parasites.

### 5.2.3. Réalisation pratique du circuit de détection du signal photoélectrique

Nous représentons sur la fig. 4.19 le schéma de principe du circuit de détection du signal photoélectrique. Il est composé d'une source de polarisation électrique, d'un filtre électrique, de l'échantillon et de la chaîne de mesure et de contrôle. Pour les mesures de la résistance $R_o$ de l'échantillon, cette chaîne comprend un électromètre Keithley de type 600 A. Pour les mesures en alternatif, elle comprend un préamplificateur PAR-112 suivi d'un amplificateur synchrone de type PAR-121, un oscilloscope classique de contrôle, un modulateur fournissant la tension de référence pour l'amplificateur et un enregistreur de type MECI.

#### 5.2.3.1. Polarisation de l'échantillon

La polarisation de l'échantillon est réalisée à l'aide du circuit dont le schéma est représenté sur la fig. 4.20. La tension fournie par une alimentation stabilisée est appliquée à l'échantillon par l'intermédiaire d'un filtre RC dont le rôle est d'améliorer la stabilisation. Tenant compte de l'impédance des échantillons et de l'impédance d'entrée du préamplificateur, nous avons utilisé une résistance de charge de l'ordre du mégohm.

Le circuit de polarisation et de filtrage est logé dans un coffret métallique de blindage et relié par un câble

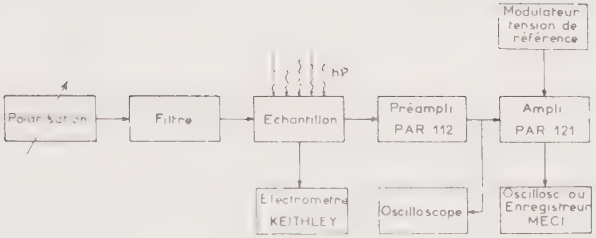



Fig. 4.19 - Schéma d'ensemble du circuit électrique de polarisation de l'échantillon et de détection du signal photoélectrique modulé.

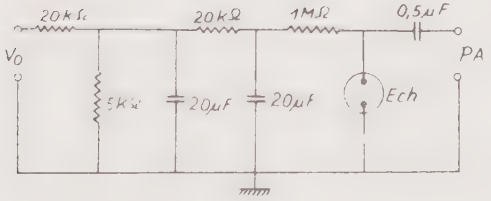



Fig. 4.20 - Circuit de polarisation de l'échantillon.

coaxial au préamplificateur. Ces précautions ont été prises pour minimiser les inductions parasites.

5.2.3.2. Préamplificateur PAR-112

La description détaillée du circuit et des performances de ce préamplificateur se trouve dans la notice d'utilisation fournie par le constructeur. C'est pourquoi nous nous contenterons de signaler les principales propriétés de ce préamplificateur.

Son rôle est d'amplifier, par un facteur de 100, le signal photoélectrique qui apparaît, soit aux bornes de la résistance de charge, soit aux bornes de l'échantillon, et d'abaisser l'impédance sous laquelle ce signal est transmis à l'amplificateur.

L'impédance d'entrée du PAR-112 est de 100 MΩ : c'est la valeur la plus élevée qu'on puisse avoir actuellement. Elle a été choisie pour limiter la chute de tension qui ne manque pas de se produire dans le cas où le signal photoélectrique est fourni par des échantillons de très forte impédance.

Le PAR-112 dont la bande passante s'étend entre 3 Hz et 200 kHz est relié par un câble coaxial à l'amplificateur à détection synchrone.

5.2.3.3. Amplificateur à détection synchrone PAR-121

Nous avons vu au paragraphe 5.2.2.3. que le moyen adéquat pour limiter les bruits de fond consistait à diminuer la largeur de la bande passante $\Delta f$. Or, il existe une relation entre $\Delta f$ et le temps d'intégration :

$$\Delta f = \frac{1}{2\pi\tau} \qquad 4.38$$

Cette relation montre que toute diminution de $\Delta f$ est accompagnée par une augmentation de $\tau$, c'est-à-dire du temps de réponse de l'appareil. Cela constitue un inconvénient majeur, car les mesures risquent de devenir très lentes et très laborieuses.

Avec les détections synchrones, un tel inconvénient est évité. En effet, on peut obtenir une bande passante très faible, sans pour autant augmenter considérablement le temps de réponse.

L'élément principal d'un amplificateur à détection synchrone est constitué par un "mixer" où le signal à mesurer est mélangé avec un signal de référence de même fréquence $f_o$, produisant ainsi deux composantes, dont l'une est de fréquence nulle et l'autre de fréquence égale à $2f_o$. Ce mixer est sensible au déphasage entre le signal à mesurer et le signal de référence.

A la sortie du mixer, on dispose d'un filtre passe-bas dont le rôle est d'arrêter la composante de haute fréquence et de laisser passer la composante continue. L'amplificateur convertit ainsi un signal alternatif de fréquence $f_o$ en un signal dont la bande passante est localisée autour d'une fréquence nulle, ce qu'il n'est pas possible d'obtenir avec un amplificateur sélectif.

Le PAR-121 comporte un circuit qui annule toutes les variations d'amplitude du signal à mesurer et qui permet ainsi de mesurer le déphasage entre ce signal et le signal de référence.

On trouvera une description détaillée des composantes du PAR-121 dans la notice d'utilisation fournie par le constructeur.

5.2.3.4. Technique de mesure du signal photoélectrique

Après avoir procédé au choix de la fréquence de référence $f_o$ et au calibrage du gain de l'amplificateur, on choisit un mode de référence. Celui que nous avons le plus souvent utilisé est appelé "mode sélectif extérieur". Il permet d'ajuster, d'une manière continue, la phase du signal de référence. Toutefois, dans le cas où on dispose d'un circuit tel que celui qui est représenté sur la fig. 4.21 et qui permet de régler la phase du signal de référence, il suffit d'utiliser le mode appelé "mode extérieur".

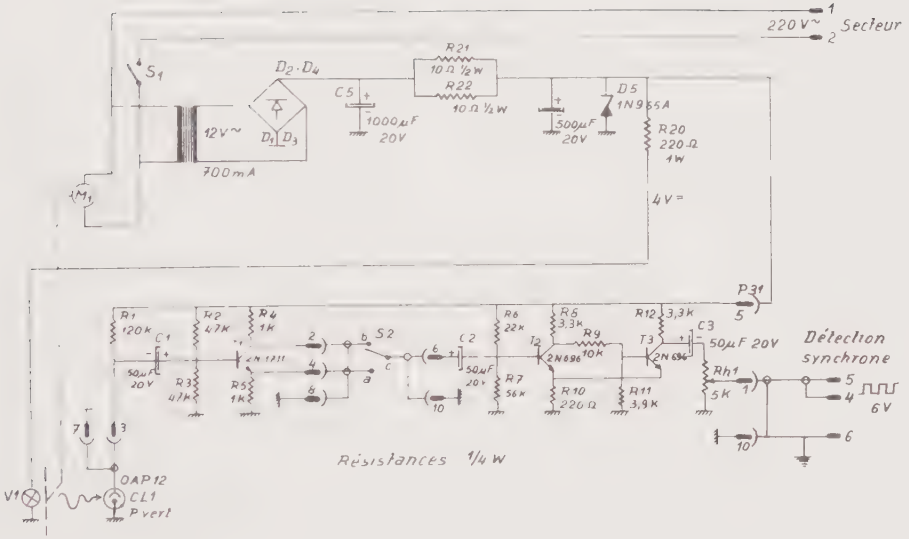



Fig. 4.21 - Schéma du circuit du modulateur fournissant le signal de référence pour l'amplificateur à détection synchrone (HUET-Paris).

Si le signal et la référence sont en phase, on obtient à la sortie de l'amplificateur une déviation maximum. Dans le cas où ils sont en opposition de phase, l'indication est nulle. Aussi, avant toute lecture, est-il nécessaire de procéder à la mise en phase du signal à mesurer et du signal de référence. Cela constitue dans certains cas un inconvénient. En effet, si le déphasage entre le signal de référence et le signal photoélectrique dépend de la longueur d'onde de l'éclairement de l'échantillon, il n'est pas possible d'effectuer un enregistrement; les mesures point par point s'imposent. Cependant, comme nous le verrons au chapitre VI pour $Cu_2O$, le déphasage est indépendant de la longueur d'onde dans un large domaine spectral. Dans ce cas, on peut procéder à des enregistrements.

En sélectionnant le canal adéquat, il est possible de mesurer le déphasage entre le signal de référence et le signal photoélectrique.

Moyennant un blindage efficace du circuit de détection, nous avons pu détecter des signaux de l'ordre du µV sur des échantillons de $Cu_2O$ dont l'impédance dépasse 100 MΩ. Plus précisément, des photoconductances $\Delta\sigma^*$ $10^7$ fois plus faibles que la conductance $\sigma_o^*$ à l'obscurité ont pu être mesurées.

La même technique a été utilisée pour mesurer le signal fourni par la thermopile Kipp et Zonen. Toutefois, compte tenu de la basse impédance de la thermopile ($R \simeq 60\ \Omega$) nous avons intercalé entre elle et l'amplificateur un adaptateur d'impédance.

CONCLUSION

Certains monocristaux ou polycristaux de $Cu_2O$ se caractérisent par une très forte résistivité à l'obscurité et une photosensibilité relativement faible surtout sous l'éclairement dans l'infrarouge. Aussi, était-il nécessaire de mettre au point des dispositifs expérimentaux adéquats pour pouvoir

effectuer l'étude des propriétés électriques (conductivité et effet Hall) ainsi que l'étude des propriétés photoélectriques (photoconductivité et effet photo-Hall) de ce composé.

L'utilisation d'électromètres Keithley de forte impédance d'entrée ($R_i \simeq 10^{14}$ Ω) et de circuits électriques convenablement blindés a permis de résoudre, d'une façon satisfaisante, le problème des mesures de conductivité. Toutefois, lorsque l'impédance des échantillons dépasse une valeur de $\simeq 10^{10}$ Ω, les mesures d'effet Hall deviennent laborieuses, car la constante de temps du circuit peut atteindre plusieurs dizaines de minutes.

D'autre part, l'utilisation de la technique de mesure de la détection synchrone a permis de détecter des photoconductivités d'environ $10^7$ fois plus faibles que les conductivités à l'obscurité, à condition que l'impédance des échantillons ne dépasse pas l'impédance d'entrée du préamplificateur (100 MΩ). La même technique a permis de mesurer le déphasage entre l'éclairement et le signal photoélectrique.

Lorsque les impédances des échantillons dépassent la valeur de $10^{13}$ Ω, comme c'est généralement le cas aux basses températures, la mesure du photocourant est effectuée à l'aide des électromètres Keithley.

# CHAPITRE V

## RAPPEL DE CERTAINES PROPRIETES OPTIQUES ET DE TRANSPORT DE $Cu_2O$. CLASSIFICATION ET PROPRIETES ELECTRIQUES DES ECHANTILLONS.

Nous avons vu, dans la partie théorique de ce mémoire (chapitre II), que l'incorporation d'imperfections dans un réseau cristallin donnait lieu à deux types de phénomènes : l'apparition de nouvelles propriétés déterminées exclusivement par ces imperfections et la perturbation des propriétés intrinsèques du cristal.

Dans le premier cas, on peut ranger la conductivité d'impuretés, l'extension du domaine de photoconductivité et d'absorption vers les basses énergies, l'apparition de luminescence et de courant thermiquement stimulé. Au contraire, l'interaction des impuretés avec les excitons correspondrait au deuxième cas.

Les méthodes expérimentales utilisées pour étudier ces phénomènes sont très variées. On trouvera dans l'ouvrage de Bube[1] une importante bibliographie sur ce sujet. Nous avons utilisé, essentiellement, deux méthodes : l'étude de la variation de la conductivité électrique, la constante de Hall et la mobilité de Hall en fonction de la température, l'étude des spectres de photoconductivité dans le rouge et le proche infrarouge et leur variation avec la température et les conditions de préparation des échantillons.

Deux phénomènes liés à la photoconductivité de $Cu_2O$ seront aussi mentionnés : le premier concerne l'effet de photomémoire et le second se rapporte au courant thermiquement stimulé.

Dans ce chapitre, nous rappelons d'abord certaines propriétés optiques et de transport de $Cu_2O$; nous définirons

ensuite trois classes A, B et C d'échantillons épais de $Cu_2O$ et nous exposerons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus sur les propriétés électriques de chacune de ces classes.

Les propriétés photoélectriques seront étudiées au chapitre VI.

## A - RAPPEL DE CERTAINS RESULTATS ANTERIEURS

Dans le rappel de certains résultats antérieurs obtenus de l'étude des propriétés optiques et de transport de $Cu_2O$, nous établirons une distinction entre les propriétés intrinsèques et extrinsèques.

### 1. PROPRIETES INTRINSEQUES

Nous groupons, dans cette catégorie, les propriétés optiques, électriques, photoélectriques et photomagnétoélectriques attribuées à des transitions bande à bande ou à la formation d'excitons, ou enfin aux vibrations du réseau.

#### 1.1. Propriétés excitoniques

Les spectres de réflexion et d'absorption excitonique sont bien connus[2-4]. Leur étude expérimentale[5] a permis de mettre en évidence l'existence de quatre séries excitoniques : les séries violette, bleue, verte et jaune. Les intensités d'oscillateur respectives ont été mesurées : elles sont de l'ordre de $10^{-3}$ pour la série bleue (transitions de première classe)[6] et $10^{-6}$ pour la série jaune (transitions de deuxième classe). La raie n = 1 de la série jaune a été également étudiée[7] et son caractère quadrupolaire établi[8].

D'autre part, l'étude des deux bords rouges[3][5] a montré que ces bords sont dus à des transitions indirectes avec émission ou absorption d'un phonon LO d'énergie égale à 105 $cm^{-1}$ (13 meV).

Les limites des séries excitoniques ont été déterminées. C'est ainsi que la série jaune converge vers une

énergie d'environ 2,17 eV et la série verte vers une énergie d'environ 2,30 eV. Quant aux séries bleue et violette, elles convergent vers les énergies respectives de 2,64 eV et 2,75 eV[6]. L'écart entre les énergies limites des séries jaune et verte est trouvé égal à 0,132 eV, alors que celui correspondant aux séries bleue et violette est d'environ 0,112 eV.

Les mesures de réflexion, effectuées aux très basses températures[9], ont mis en évidence l'existence d'un grand nombre de raies dans la région ultraviolette, qui ont été attribuées à des transitions optiques à partir de bandes très profondes[10].

## 1.2. Structures des bandes de $Cu_2O$

Pour expliquer les propriétés optiques intrinsèques de $Cu_2O$, trois structures de bandes ont été proposées au cours des dix dernières années. Celle de Zhilich et Makarov[11][12] et celle d'Elliott[13] sont basées sur l'interprétation des propriétés excitoniques. Au contraire, celle de Dahl et al.[14] constitue le résultat de calculs basés sur la méthode des ondes planes augmentées (APW). Les trois types de structures sont représentées schématiquement sur le tableau 5.1.

On remarque que, d'après l'hypothèse de Zhilich et Makarov, les bandes de valence supérieures, distantes de $1000 cm^{-1}$ (124 meV), proviendraient des états 2p de l'oxygène; le couplage spin-orbite serait alors négligeable. Les séries excitoniques jaune et verte correspondraient respectivement aux transitions suivantes :

$$\Gamma_{25}^{+} \rightarrow \Gamma_{1}^{+}$$
$$\Gamma_{15}^{+} \rightarrow \Gamma_{1}^{+} \qquad 5.1$$

D'après Elliott, la bande $\Gamma_{25}^{+}$ provient des électrons 3d du cuivre, alors que la bande de conduction la plus basse $\Gamma_{1}^{+}$ est d'origine 4s du cuivre. Le couplage spin-orbite est alors important. La bande $\Gamma_{1}^{+}$ acquiert la symétrie $\Gamma_{6}^{+}$, tandis

que $\Gamma_{25}^+$ se dédouble en $\Gamma_7^+ + \Gamma_8^+$. Les séries jaune et verte correspondent aux transitions suivantes :

$$\Gamma_7^+ \rightarrow \Gamma_6^+$$
$$\Gamma_8^+ \rightarrow \Gamma_6^+ \qquad 5.2$$

Enfin, d'après les calculs de Dahl et al. (fig. 5.1), la bande interdite correspond à l'intervalle d'énergie entre $\Gamma_1^+$ et une bande de valence $\Gamma_{25}^+$, formées toutes deux des orbitales $3d_z^2$ du cuivre séparées sous l'effet du champ cristallin. Le couplage spin-orbite décompose $\Gamma_{25}^+$; mais, la disposition de $\Gamma_7^+$ et $\Gamma_8^+$ est inversée par rapport au schéma d'Elliott. La largeur calculée de la bande interdite est de 1,77 eV, valeur trop faible par rapport aux valeurs expérimentales 2,17 et 2,30 eV.

Pour ce qui est des séries bleue et violette, l'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales est satisfaisant[6].

Notons enfin que les schémas d'Elliott et de Dahl et al. montrent que les transitions (5.2) sont interdites dans l'approximation dipolaire électrique; elles sont, par conséquent, de deuxième classe. Au contraire, les transitions bleue et violette sont permises et sont donc de première classe.

### 1.3. Propriétés photoélectriques et photomagnétoélectriques

Les spectres de photoconductivité intrinsèque et d'effet PME ont fait l'objet de nombreuses études[15-17]. Ils sont caractérisés par des structures analogues à celles observées dans les spectres d'absorption excitonique. Toutefois, dans le cas de la photoconductivité, il a été démontré[15][16] que les raies d'absorption excitonique pouvaient donner lieu, soit à des maximums, soit à des minimums de photocourant, suivant l'état de surface des cristaux étudiés. Aussi, des études plus précises de l'influence des états de surface ont-elles montré que la durée de vie de la photoconductivité superficielle est généralement plus petite que celle

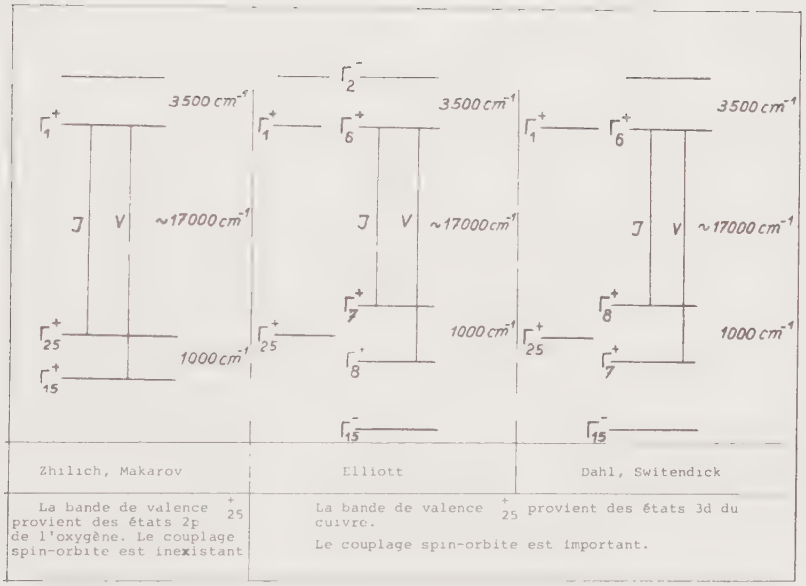



Tableau 5.1

Types de structure des bandes de $Cu_2O$, d'après Zhilich et Makarov[11][12], Elliott[13] et Dahl et Switendick[14].

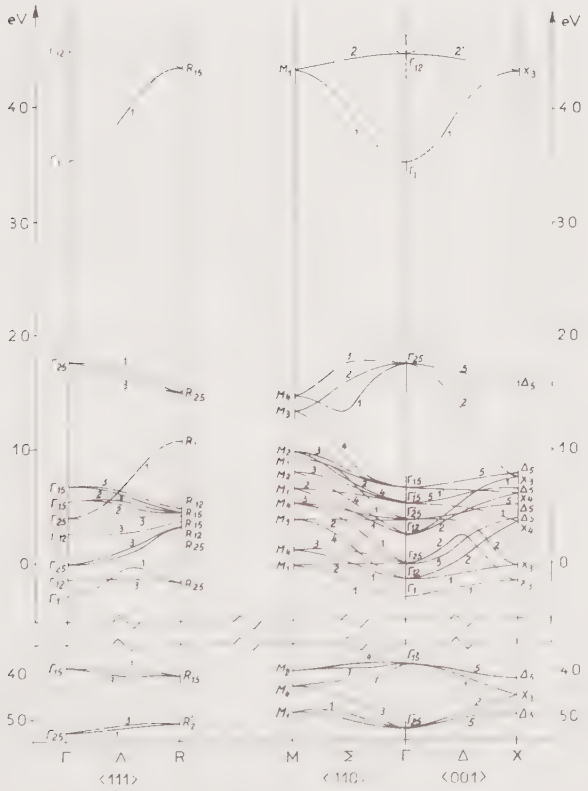



Fig. 5.1 - Structure des bandes de $Cu_2O$, d'après Dahl et al.[14].

de la photoconductivité de volume. Cela permet de conclure que les comportements des photoporteurs créés par la dissociation des excitons ou par des transitions bande à bande[18] sont analogues.

L'étude expérimentale de l'effet PME[16] a confirmé et complété cette hypothèse. En effet, il a été montré que la mobilité PME et la durée de vie des photoporteurs diminuaient considérablement dans la région où l'absorption est la plus forte (fig. 5.2) et que les structures, apparaissant dans les spectres d'effet PME, étaient dues à la variation de la profondeur de pénétration de la lumière dans l'échantillon.

D'autre part, combinant l'étude de l'effet PME et celle de l'effet magnétoredresseur, Zielinger et al.[19] ont établi l'existence d'un gradient de durée de vie dirigé dans le sens de l'épaisseur du cristal.

## 1.4. Conductivité et mobilité

La conductivité intrinsèque d'un semiconducteur est donnée par l'expression :

$$\sigma_i = e.(n\mu_n + p\mu_p) \qquad 5.3$$

où e est la charge élémentaire, n et $\mu_n$ la concentration et la mobilité des électrons libres, p et $\mu_p$ la concentration et la mobilité des trous libres.

On montre[20] que, dans le cas de bandes d'énergie paraboliques et non dégénérées, n et p sont donnés par :

$$n = N_c \exp\left|\frac{E_F - E_c}{k_o T}\right| \qquad 5.4$$

$$p = N_v \exp\left|\frac{E_v - E_F}{k_o T}\right| \qquad 5.5$$

où $$N_c = 2 \left| \frac{2\pi m_e^* k_o T}{h^2} \right|^{3/2} \qquad 5.6$$

$$N_v = 2 \left| \frac{2\pi m_t^* k_o T}{h^2} \right|^{3/2} \qquad 5.7$$

Dans ces expressions :

$m_e^*$ = masse effective des électrons.
$m_t^*$ = masse effective des trous.
$k_o$ = constante de Boltzmann.
$h$ = constante de Planck.
$T$ = température absolue.
$E_c$ = énergie au bas de la bande de conduction.
$E_v$ = énergie au sommet de la bande de valence.
$E_F$ = énergie de Fermi.

Dans le cas où $m_e^* \neq m_t^*$, le niveau de Fermi se trouve approximativement au milieu de la bande interdite. Il en résulte :

$$E_c - E_F = E_F - E_v = \frac{E_g}{2} \qquad 5.8$$

où $E_g$ est la largeur de la bande interdite.

L'expression (5.3) s'écrit alors :

$$\sigma_i = e\, n\, (\mu_n + \mu_p) = \sigma_{oi} \exp\left| - \frac{E_g}{2k_o T} \right| \qquad 5.9$$

$$\sigma_{oi} = e\, (\mu_n + \mu_p).\, N_c \qquad 5.10$$

D'autre part, la mobilité de Hall s'écrit[20] :

$$\mu_H = \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{p\mu_p + n\mu_n} \qquad 5.11$$

Dans $Cu_2O$, $\mu_p \simeq \mu_n$[16][17].

Il résulte des expressions (5.9) et (5.11) que la pente de la droite représentant la variation de $\log(\frac{\sigma_i}{\sigma_{oi}})$

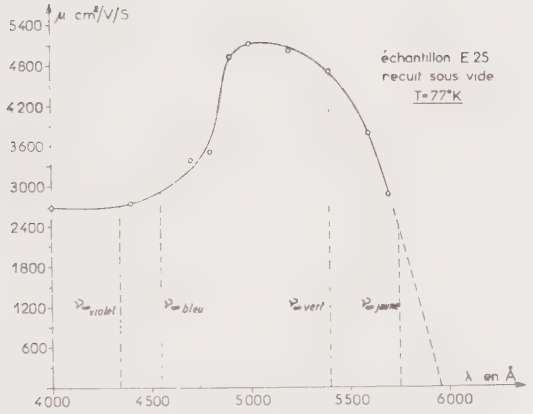



Fig. 5.2 - Variation de la mobilité des photoporteurs avec la longueur d'onde incidente, d'après Zielinger[16].

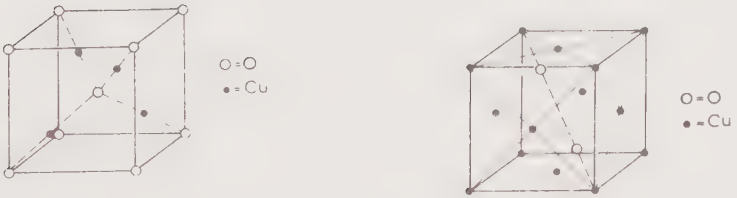



Fig. 5.3 - Deux représentations de la maille élémentaire de $Cu_2O$.

| Auteurs | ΔT | $p_{O_2}$ (Torrs) | $E_{act}$ (eV) |
|---|---|---|---|
| J.S. Anderson et al.[53] | T > 350°C | $10^{-3}$ | 1 à 1,04 |
| O. Böttger[54] | Hautes tempér. | 10 à $10^{-2}$<br>< $10^{-2}$ | 0,62<br>0,95 |
| K. Stecker[55] | 650 à 1000°C | 10 à $10^{-4}$ | 0,65 |
| K.P. Zuev[23] | 850 à 1070°C | 160 | 0,95 à 1,0 |
| M. O'Keeffe et al.[25] | 750 à 1000°C | $10^{-5}$<br>1,4 | 0,63<br>0,94 |
| R.S. Toth et al.[56] | 500 à 1100°C | 152<br>10 à $10^{-2}$<br>$10^{-3}$ à $10^{-4}$ | 0,77<br>0,65<br>1,05 |
| F.L. Weichman et al.[48] | 90 à 950°C<br>400 à 950°C | $10^{-6}$<br>$10^{-6}$ | 0,92<br>0,90 |
| J.P. Zielinger[16] | 350 à 850°C | $10^{-4}$ | 0,92 à 1,0 |
| F.L. Weichman et al.[57] | 680 à 840°C | $10^{-3}$ | 0,75 |

Tableau 5.2

Energies d'activation de $Cu_2O$ selon différents auteurs. ΔT désigne le domaine de température d'étude et $p_{O_2}$ la pression partielle d'oxygène pendant cette étude.

en fonction de $\frac{1}{T}$ doit être proportionnelle à $\frac{E_g}{2}$, et que $\mu_H$ doit être nulle. Rien de tel n'est observé avec $Cu_2O$. Même à des températures suffisamment élevées ($\sim$ 500°C), les énergies d'activation trouvées sont loin d'être égales à $\frac{E_g}{2}$[21].

Les nombreux travaux, effectués sur la variation thermique de la conductivité dans le domaine des hautes et très hautes températures, conduisent à des résultats très dispersés. En effet, si dans certaines conditions précisées par Mme Roubaud[22] de nombreux auteurs[23-26] obtiennent des énergies d'activation de 0,9 à 1,05 eV, plusieurs autres auteurs trouvent des énergies aussi basses que 0,6 à 0,75 eV (cf. tableau 5.2). Cette dispersion des résultats provient, non seulement du vide sous lequel l'échantillon est maintenu pendant l'étude, mais aussi de la pression partielle d'oxygène pendant le recuit, et du mode de refroidissement[21].

Une étude récente[27] de l'effet Hall montre que, même aux très hautes températures (T $\simeq$ 800°C), la concentration des trous libres est plus élevée que celle des électrons.

Tous ces résultats montrent que $Cu_2O$ ne se comporte pas comme un semiconducteur intrinsèque. Aussi, dans le domaine des très hautes températures, où la phase $Cu_2O$ est stable sous un vide de $10^{-4}$ à $10^{-6}$ Torr, s'agit-il plutôt de propriétés semi-intrinsèques, où les défauts jouent un grand rôle. En particulier, les énergies d'activation observées dépendront des conditions de préparation des échantillons.

## 1.5. Modes de vibration du réseau

Le réseau de la cuprite est cubique centré (fig. 5.3). La maille élémentaire contient deux ions $O^=$ et quatre ions $Cu^+$. Les ions $O^=$ sont disposés au centre $|000|$ et aux sommets de la maille $|\frac{\sqrt{3}}{2}\, a(111)|$. Les ions $Cu^+$ forment un tétraèdre régulier de centre $O^=$. Ils se placent aux sites suivants : $\left|\frac{1}{4}\, a(111)\right|$, $\left|\frac{1}{4}\, a(1\bar{1}\bar{1})\right|$, $\left|\frac{1}{4}\, a(\bar{1}1\bar{1})\right|$ et $\left|\frac{1}{4}\, a(\bar{1}\bar{1}1)\right|$. La symétrie du réseau est $O_h^4$. Les modes de vibration du réseau ont été déterminés par Elliott[13], Huang[28] et plus récemment, par Carabatos[29]. Nous les rappellerons en adoptant la

notation proposée par Carabatos :

(1) $^{A}\Gamma_{15x,y,z}$ : déplacement du réseau tout entier dans les directions x, y, z; (modes acoustiques).

(2) $^{01}\Gamma_{15x,y,z}$ : déplacements dans des sens opposés des deux sous-réseaux $O^{=}$ et $Cu^{+}$, le centre de masse étant fixe.

(3) $^{02}\Gamma_{15x,y,z}$ : distorsion orthorhombique du tétraèdre des ions $Cu^{+}$ dans des plans perpendiculaires aux axes x, y, z, avec dilatation et compression le long des diagonales faciales du cube, les ions $O^{=}$ étant fixes.

(4) $\Gamma_{25yz,zx,xy}$ : rotation du tétraèdre des $Cu^{+}$ autour des axes x, y, z.

(5) $\Gamma'_{25yz,zx,xy}$ : déplacement, en sens opposés, des deux réseaux $O^{=}$ suivant les directions x, y et z.

(6) $\Gamma'_{12,1}$ : distorsion du tétraèdre $Cu^{+}$ autour de l'axe z, les deux arêtes perpendiculaires à z tournant dans des sens opposés.

(7) $\Gamma'_{12,2}$ : compression isotrope perpendiculaire à l'axe z combinée avec une dilatation le long de l'axe, le volume restant constant.

(8) $\Gamma'_{2}$ : dilatation isotrope du tétraèdre $Cu^{+}$.

Les travaux expérimentaux[30-34] ont permis l'identification des modes optiques actifs. En particulier, Carabatos a utilisé les données expérimentales qu'il a obtenues[34] sur les bandes 645 $cm^{-1}$ et 146 $cm^{-1}$ pour calculer les fréquences des autres modes. Nous portons les résultats de ces calculs[29] sur le tableau 5.3. On remarque que la fréquence Raman doit se situer à 553 $cm^{-1}$.

| Mode | $A_{\Gamma_{15}}$ | $\Gamma_{25}$ | $\Gamma'_{25}$ | $\Gamma'_{12}$ | $\Gamma'_{2}$ | $01_{\Gamma_{15}} + 02_{\Gamma_{15}}$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Transversal | | | | Longitudinal | | | |
| | | | | | | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. | Exp. | Calc. |
| $\omega(10^{13}sec^{-1})$ | 0 | 1,9 | 10,42 | 2,12 | 5,8 | 11,67 | 11,67 | 2,75 | 2,75 | 12,16 | 12,1 | 2,8 | 3,0 |
| $\nu(cm^{-1})$ | 0 | 101 | 553 | 112 | 308 | 611 | 611 | 146 | 146 | 645 | 642 | 149 | 161 |
| $\lambda(\mu m)$ | ∞ | 99 | 18 | 89 | 32,4 | 13,36 | 13,36 | 68,5 | 68,5 | 15,5 | 15,57 | 67,1 | 62,1 |
| $h\omega$(meV) | 0 | 12,5 | 68,5 | 14,0 | 38,2 | 76,8 | 76,8 | 18,1 | 18,1 | 80,0 | 79,7 | 18,4 | 19,8 |
| Multiplicité | 3 | 3 | 3 | 2 | 1 | 2 | | | | 1 | | | |
| Activité | | | Raman | | | Infrarouge | | | | | | | |

Tableau 5.3

Symétrie et modes de vibration de $Cu_2O$ au centre de la zone de Brillouin, d'après C. Carabatos [29].

## 2. PROPRIETES EXTRINSEQUES

Les propriétés extrinsèques sont déterminées exclusivement par la présence, dans le réseau, de défauts stoechiométriques ou d'impuretés.

### 2.1. Absorption optique

L'absorption optique due aux défauts est observée dans le domaine infrarouge.

Les premières études expérimentales, effectuées dans la région spectrale de 0,6 à 10 µm environ[30][35], ont permis de détecter une bande d'absorption située à environ 1122 $cm^{-1}$ (∿ 0,14 eV). Cette bande est attribuée à la présence de $SiO_2$ dans le réseau de $Cu_2O$[36][37].

Plus récemment, des études du spectre d'absorption entre 0,6 et 4 µm ont été effectuées dans le but de déterminer les modifications introduites dans ce spectre, soit par des recuits[38-40], soit par un bombardement avec des particules $He^+$[39]. Des structures complexes ont été trouvées. Ces structures font penser à l'existence d'un grand nombre de niveaux d'énergie dans la bande interdite de $Cu_2O$. Nous reprendrons, plus en détail, ces résultats lors de la discussion des spectres de photoconductivité.

### 2.2. Photoluminescence

Quatre bandes de luminescence, situées respectivement à 1,24 eV, 1,36 eV, 1,51 eV et 1,71 eV, ont été observées aux basses et très basses températures par de nombreux auteurs[41-44]. La bande à 1,24 eV est la plus souvent observée. D'après ces auteurs, elle correspondrait à la recombinaison des électrons et des trous dans une lacune d'ion $Cu^+$. Au contraire, les autres bandes ont été attribuées aux lacunes d'ions $O^=$.

L'étude[43][44] du spectre d'excitation de la bande à 1,24 eV a mis en évidence l'existence d'un maximum situé entre 0,6 et 0,65 µm (∿ 2 et 1,9 eV), attribué à la recombinaison des excitons n = 1 de la série jaune sur les lacunes d'ions $Cu^+$.

2.3. Photoconductivité

Depuis les travaux de Schönwald[45], qui a observé, à température ordinaire, des bandes de photoconductivité à environ 1,55 eV et 0,62 eV avec des échantillons très conducteurs ($\sigma > 10^{-4}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ à T ≃ 295 K), aucune étude détaillée et précise du spectre de photocourant n'a été, à notre connaissance, effectuée dans la région spectrale de 0,6 à 4 µm (2 à 0,3 eV). La plupart des auteurs ont utilisé des éclairements à très larges bandes passantes et n'ont effectué d'études, ni aux hautes températures, ni aux très basses températures. Les seuls résultats connus[46-48] sont incomplets et ne permettent pas d'interprétation satisfaisante.

2.4. Conductibilité et mobilité de Hall

Les résultats obtenus par l'étude de la conductivité extrinsèque et de la mobilité de Hall sont encore plus dispersés que ceux concernant les propriétés électriques semi-intrinsèques. Certaines valeurs obtenues pour la conductivité, la mobilité de Hall ainsi que pour l'énergie d'activation, sont portées sur le tableau 5.4. On remarque qu'à la température ordinaire, les conductivités varient entre $10^{-4}$ et $10^{-14}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$, les mobilités de Hall entre 10 et 100 $cm^2/V.s$, et les énergies d'activation entre 0,06 et 1,3 eV.

Cette dispersion des résultats s'explique par le nombre de paramètres qui conditionnent la composition des échantillons : température, durée et pression partielle d'oxygène lors de l'oxydation et du recuit, mode de refroidissement, vide sous lequel l'échantillon est maintenu pendant les expériences, etc.

Des travaux récents, entrepris par Kuzel et al.[49] ainsi que par Tapiero et al.[50] et basés sur l'utilisation de la technique de l'anneau de garde, ont permis d'isoler un facteur important qui est à l'origine de la dispersion des résultats : l'état de la surface. Les résultats ainsi obtenus[50] sont reproductibles et permettent de caractériser les échantillons.

| Auteurs (références) | ΔT | Vide (Torrs) | $E_{act}$ (eV) | $\sigma_{20°C}$ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) | $\mu_{H\,20°C}$ ($cm^2/V.s.$) |
|---|---|---|---|---|---|
| (58) | -40 à +100°C | Atmosphère | 0,29 à 0,06 | $3 \times 10^{-4}$ | |
| (53) | 20 à 350°C | Vide secondaire | 0,26 à 0,30 | | |
| (25) | 20 à 400°C | 1,4<br>$< 10^{-5}$ | 0,51<br>0,30 | $5 \times 10^{-5}$<br>$5 \times 10^{-9}$ | |
| (61) | -150 à +200°C | Non précisé | 0,30 | $10^{-6}$ | |
| (48) | 200 à 400°C<br>20 à 200°C | Vide secondaire | 0,52<br>0,31 | $10^{-9}$ | |
| (59) | 0 à 300°C<br>-180 à +300°C | Vide secondaire | 0,40<br>0,51 | $10^{-8}$ à $10^{-9}$ | 30 à 100 |
| (17) | 23°C | $10^{-3}$ | | $10^{-3}$ à $10^{-5}$ | 40 à 75 |
| (60) | -80 à +300°C | $10^{-7}$ | 0,45 à 0,55 | $10^{-5}$ à $10^{-6}$ | 10 à 100 |
| (57) | 20 à 300°C | $10^{-8}$ | 0,40 à 0,60 | | |
| (49) | -130 à +250°C | Non précisé | | | 20 à 100 |
| (21) | +20 à 250°C | $10^{-8}$ | 0,5 à 1,3 | $10^{-7}$ à $10^{-14}$ | |

Tableau 5.4

Paramètres électriques obtenus par différents auteurs dans le domaine des basses températures.

## B - RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS

### 3. CONDUCTIVITE DES ECHANTILLONS

Les résultats expérimentaux, qui seront exposés dans ce paragraphe, concernent la conductivité (ou résistivité) des échantillons (monocristaux ou polycristaux) de $Cu_2O$ dont nous étudierons la photoconductivité dans le proche infrarouge.

Le procédé de mesure le plus souvent utilisé est le suivant : On mesure d'abord la résistivité d'un échantillon fraîchement préparé dans les conditions définies au chapitre IV; cette mesure est faite dans l'air et à la température ordinaire. Après avoir réalisé un vide de $10^{-6}$ à $10^{-7}$ Torr dans l'enceinte, une nouvelle mesure est faite pour trouver, le cas échéant, l'effet de l'air sur la surface du cristal. On procède alors à un chauffage à une température de 520 à 620 K, à laquelle l'échantillon est maintenu pendant un certain temps. Pendant l'élévation ou l'abaissement de la température, des mesures de résistivité sont faites, l'échantillon étant toujours maintenu sous vide et à l'obscurité. Toutes choses égales par ailleurs, on effectue les mesures un certain nombre de fois entre 290 K et 520 - 620 K, en vue de contrôler la reproductibilité des résultats et la stabilité des échantillons.

Une fois la reproductibilité obtenue, on ramène l'échantillon à la température ordinaire, puis on l'éclaire. Deux cas peuvent se présenter : ou bien la résistivité ne varie pas, ou bien on observe une variation permanente de la résistivité. Dans ce dernier cas, on maintient l'éclairement aussi longtemps que nécessaire pour obtenir une variation maximale. Après avoir arrêté l'éclairement, on reprend le même cycle thermique que précédemment, entre 290 et 520 - 620 K.

Ce procédé de mesure permet de stabiliser un certain nombre d'échantillons et d'étudier l'effet de l'éclairement sur leur résistivité.

3.1. Classification des échantillons

Toute tentative de classification systématique se heurte à une grande difficulté à cause du nombre de paramètres dont dépend la composition de $Cu_2O$. Néanmoins, en nous référant au diagramme des phases, représenté sur la figure 5.4[51], nous constatons que la synthèse et le recuit se font dans la zone S du diagramme où l'équilibre instantané entre la phase $Cu_2O$ et la phase vapeur environnante est réalisé. Si on refroidit lentement l'échantillon sous un vide de $10^{-6}$ à $10^{-7}$ Torr, le point représentatif de l'état thermodynamique correspondant se déplace dans la zone de stabilité de $Cu_2O$ jusqu'à une température de 300°C environ. A cette température, les vitesses de réaction sont si faibles[41] qu'aucune modification appréciable de la composition chimique globale du cristal n'intervient. Compte tenu de ces vitesses, tout se passe comme si les échantillons avaient subi un recuit à très haute température (T > 600°C), sous un vide très poussé. On appellera les échantillons obtenus de cette façon "échantillons de la classe A".

Si, après un recuit à T = 1050 - 1100°C, sous des pressions d'oxygène de 5 Torrs à 300 Torrs, on procède à un refroidissement brusque (trempe), on peut admettre, en première approximation, que l'équilibre aux très hautes températures est gelé et que, par conséquent, le point représentatif de l'état de l'échantillon aux basses températures est celui de la zone S. De tels échantillons seront appelés "échantillons de la classe B".

Enfin, les échantillons refroidis lentement à l'air ou sous une pression d'oxygène supérieure à $10^{-2}$ Torr, analoques à ceux obtenus par la méthode de Grosmann[52], seront appelés "échantillons de la classe C".

D'après cette classification, on remarque que le passage d'une classe à une autre est possible. En particulier, des échantillons ayant les mêmes propriétés que ceux de la classe A peuvent être obtenus en recuisant sous un vide convenable, à une température d'environ 800°C et pendant quelques heures, des spécimens des classes B et C.

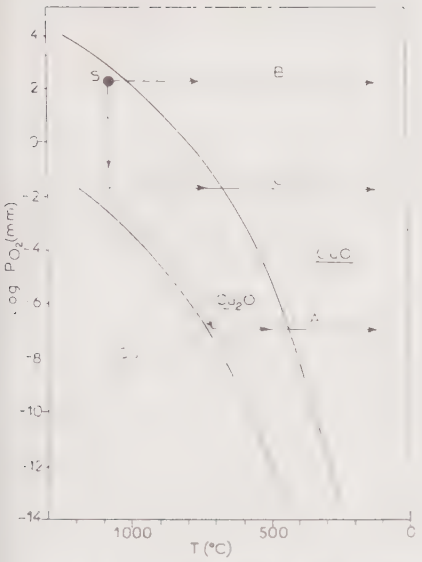



Fig. 5.4 - Diagramme des phases $Cu/Cu_2O/CuO$, d'après Wright[51].

Fig. 5.5 - Variation thermique de la conductivité en volume pour trois monocristaux de la classe A[21]; $\sigma_{théorique}$ est calculée à partir de la relation 5.9.

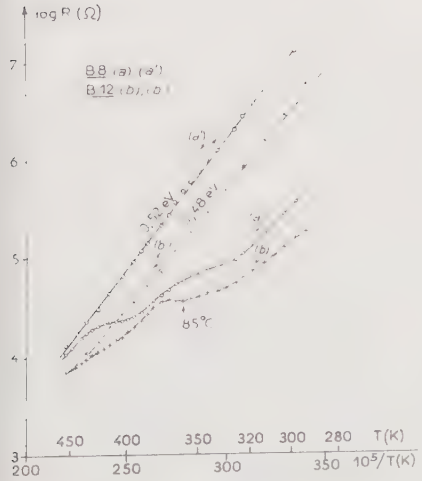



Fig. 5.6 - Variation thermique de la résistance pour deux échantillons de la classe B.

Fig. 5.7 - Variation thermique de la conduction pour T ≲ 290 K;
a) échantillon refroidi avant recuit à T ≈ 450 K;
b) échantillon refroidi après recuit.

Avant de présenter en détail les résultats expérimentaux, indiquons brièvement que les échantillons de la classe A ont des résistivités de volume à 295 K pouvant atteindre $10^{13}$ Ω.cm et des énergies d'activation d'environ 1 eV; que ceux de la classe B ont des résistivités qui, dans les mêmes conditions, ne dépassent pas la valeur de $10^{7}$ Ω.cm et des énergies d'activation d'environ 0,5 eV; que les échantillons de la classe C, enfin, ont des résistivités inférieures à $10^{5}$ Ω.cm et des énergies d'activation pouvant être notablement inférieures à 0,5 eV.

3.2. Conductivité des échantillons de la classe A[21][22][50]

L'étude de cette classe d'échantillons[21][22][50] a montré qu'il y avait lieu de distinguer la conductivité de volume et celle de surface, et que le comportement des monocristaux était différent de celui des polycristaux.

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats essentiels concernant la conductivité de volume des monocristaux. En effet, comme nous le verrons au chapitre suivant, la photoconductivité de $Cu_2O$ dans le proche infrarouge est déterminée par les conditions dans le volume des échantillons.

La variation de log $\sigma_v$ ($\sigma_v$ étant la conductivité de volume) en fonction de $\frac{1}{T}$, pour trois monocristaux $M_1$, $M_2$ et $M_{10}$, est représentée sur la figure 5.5. Le monocristal $M_1$ provient d'un échantillon de la classe C, recuit à 750°C, sous une pression d'oxygène de $10^{-5}$ Torr, puis refroidi lentement; $M_2$ et $M_{10}$ sont des échantillons de la classe B, qui ont subi le même traitement que $M_1$.

Les mesures sont effectuées à partir de la température ordinaire et sous obscurité. Les courbes log $\sigma_v = f(\frac{1}{T})$ sont des droites indépendantes du sens de variation de la température dans tout le domaine exploré et quel que soit le nombre de cycles décrits. Un tel comportement est caractéristique des échantillons de la classe A.

Entre 290 et 570 K environ, la conductivité peut donc s'écrire sous la forme suivante :

$$\sigma_v = \sigma_{v_o} \exp(-\frac{E}{k_o T}) \qquad 5.12$$

L'énergie d'activation E diffère généralement d'un échantillon à l'autre; elle est d'autant plus élevée que la conductivité à température fixe (T = 295 K, par exemple) est plus faible. Pour les monocristaux $M_1$, $M_2$ et $M_{10}$, elle varie entre 0,83 et 0,95 eV. Des résultats très récents[50] montrent que cette énergie peut atteindre et même dépasser la valeur de 1 eV.

Si, à une température T ≃ 295 K, on met les échantillons de la classe A en contact avec l'atmosphère, on n'observe pas de changement notable de la conductivité de volume.

### 3.3. Conductivité des échantillons de la classe B

La conductivité de volume $\sigma_v$ des échantillons de la classe B est généralement supérieure à $10^{-7}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$. Dans ce cas, si les échantillons sont maintenus dans un vide poussé, la conductivité de surface n'a pas une grande influence sur $\sigma_v$[50]. C'est pourquoi, nous avons utilisé des méthodes de mesure permettant d'obtenir la conductivité globale.

Les résultats expérimentaux, qui seront présentés, concerneront, soit la résistance, soit la résistivité; le passage de ces grandeurs à la conductivité est évident.

On porte, sur la figure 5.6, la variation de log R en fonction de l'inverse de la température, pour deux polycristaux B8 et B12. Les courbes (a) et (b) montrent la variation de R lorsque les deux échantillons, fraîchement préparés, sont chauffés pour la première fois sous un vide de $10^{-7}$ Torr. On remarque qu'elles ont une forme complexe pour des températures inférieures à T ≃ 400 K. Lorsque la température dépasse cette valeur, les courbes (a) et (b) peuvent être assimilées à des droites. Lors des refroidissements et des réchauffements ultérieurs des échantillons, la relation entre log R et $\frac{1}{T}$ demeure linéaire quel que soit le sens de variation de la

température. Les énergies d'activation obtenues sont de l'ordre de 0,5 eV (0,52 eV pour B8 et 0,48 eV pour B12). Lorsqu'on abaisse la température au-dessous de l'ambiante (T < 290 K), l'énergie d'activation relevée est généralement plus faible. Dans le cas du polycristal B8 (cf. fig. 5.7), elle est égale à 0,45 eV entre 290 K et 190 K, et atteint la valeur de 0,38 eV pour des températures plus basses.

Les résultats obtenus avec les monocristaux de la classe B sont analogues à ceux obtenus avec les polycristaux de la même classe. On les illustre par les courbes $\log \rho_o = f(\frac{1}{T})$ représentées sur la figure 5.8, qui correspondent aux monocristaux B39 et B42. On n'a pas porté, sur cette figure, les courbes correspondant au premier échauffement.

On remarque que, comme dans le cas des polycristaux, les courbes $\log \rho_o = f(\frac{1}{T})$ sont des droites indépendantes du sens de variation de la température. Toutefois, on note des énergies d'activation légèrement inférieures à celles obtenues avec les polycristaux (0,45 et 0,42 eV).

Si la température maximale atteinte pendant le chauffage est supérieure à environ 520 K, les échantillons de la classe B commencent progressivement à se transformer en spécimens de la classe A. Les courbes $\log \rho_o = f(\frac{1}{T})$, pendant le chauffage et le refroidissement, ne sont plus confondues. L'énergie d'activation, mesurée pendant le refroidissement, est alors supérieure à celle mesurée pendant le chauffage précédent. Lorsque sa valeur est supérieure à 0,55 eV environ, la résistivité à T ≃ 295 K dépasse la valeur de $10^8$ Ω.cm.

### 3.4. Conductivité des échantillons de la classe C

Le comportement thermique des échantillons de la classe C est très complexe. A des températures aussi faibles que 340 K, on constate que les mesures ne sont pas reproductibles, la conductivité des échantillons variant dans le temps.

Sur la figure 5.9, nous portons la variation de log R en fonction de $\frac{1}{T}$ pour un monocristal C3. La courbe (a) représente le premier chauffage sous un vide de $10^{-7}$ Torr. Si nous

maintenons l'échantillon pendant 20 heures à T ≃ 550 K, la résistance augmente. Pendant le refroidissement suivant, on obtient la courbe (b). Un deuxième chauffage pendant 72 heures à T ≃ 500 K provoque de nouveau une augmentation irréversible de la résistance; la courbe obtenue pendant le deuxième refroidissement est (c). Aucune énergie d'activation ne peut être déduite de ces courbes.

Des mesures, effectuées par Tapiero et al.[50] par la méthode de l'anneau de garde, montrent qu'à des températures comprises entre 290 et 210 K, on obtient une énergie d'activation d'environ 0,2 eV.

D'autres échantillons de la classe C, tels que C20 ont une résistance qui varie d'une façon exponentielle pour des températures T ≤ 330 K; l'énergie d'activation correspondante est de 0,41 eV (cf. fig. 5.10). A des températures plus élevées, on observe une tendance vers la saturation. Tant qu'on ne dépasse pas T ≃ 450 K, la courbe $\log R = f(\frac{1}{T})$ est indépendante du sens de variation de la température.

## 4. EFFET HALL

Les mesures d'effet Hall ont été effectuées par la méthode de Van der Pauw (cf. chapitre IV), essentiellement sur des monocristaux de la classe B. Il y a deux raisons à ce choix : la première est que, la résistivité des échantillons de la classe A étant élevée, le temps de réponse trop grand du circuit ne permet pas d'effectuer des mesures précises; la deuxième raison est que les échantillons de la classe C ne sont pas stables à des températures relativement basses. Toutefois, des mesures effectuées à la température ordinaire montrent que les mobilités de Hall des échantillons des classes B et C sont du même ordre de grandeur.

La variation de la constante de Hall $R_H$ à l'obscurité en $f(\frac{1}{T})$ est portée sur la figure 5.11 pour deux monocristaux B39 et B42. $R_H$ est obtenue après qu'on eut fait subir aux échantillons un chauffage préalable à T ≃ 450 K. On remarque que, dans l'intervalle des températures compris

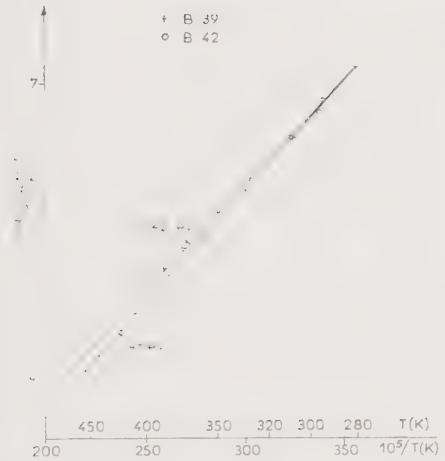



Fig. 5.8 - Variation thermique de la résistivité $\rho_o$ pour deux monocristaux de la classe B.

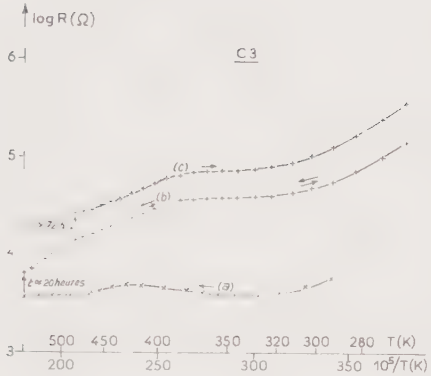



Fig. 5.9 - Variation thermique de la résistance pour un échantillon de la classe C (C3).

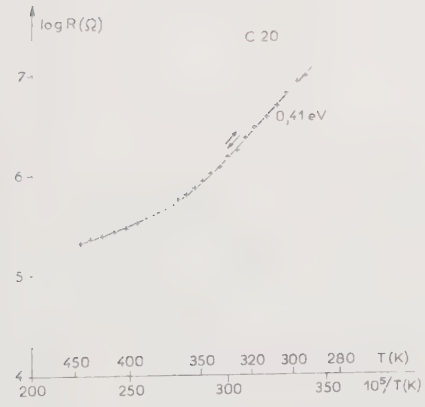



Fig. 5.10 - Variation thermique de la résistance pour un échantillon de la classe C (C20).

Fig. 5.11 - Variation thermique de la constante de Hall $R_{H_o}$ pour deux monocristaux de la classe B.

entre 300 et 500 K environ, la courbe log $R_{H_o} = f(\frac{1}{T})$ peut être assimilée à une droite de pente égale à $E_H = 0,52$ eV. Toutefois, si on élargit l'intervalle des températures, la courbe log $R_{H_o} = f(\frac{1}{T})$ s'infléchit. Un exemple de cet infléchissement est donné sur la figure 5.12, où on observe deux droites de pentes respectives 0,64 et 0,41 eV. Ce phénomène, qui est plus prononcé que celui obtenu avec les résistivités, montre qu'il faut prendre des précautions quant à l'interprétation des énergies d'activation observées. Dans tous les cas, $R_{H_o}$ demeure positive.

Sur la figure 5.13, on porte la variation du log. de la concentration p des trous libres en fonction de $\frac{1}{T}$, entre 660 K et 290 K; p est calculée à partir de la constante de Hall $R_{H_o}$ :

$$p = \frac{1}{R_{H_o} \cdot e} \qquad 5.13$$

(cf. rel. 4.6 du chapitre IV, où on prend $\alpha \simeq 1$).

La courbe obtenue peut être assimilée à deux droites de pentes respectives 0,4 eV aux basses températures et 0,85 eV aux hautes températures. La différence de comportement entre $R_{H_o}$ et la résistivité $\rho_o$ provient de la mobilité $\mu_{H_o}$, comme le montre la relation :

$$R_{H_o} = \rho_o \cdot \mu_{H_o} \qquad 5.14$$

(cf. rel. 4.5 du chapitre IV).

Si on se reporte aux figures 5.14, 5.15 et 5.16, on remarque que la variation de $\mu_{H_o}$ avec la température est très rapide aux hautes températures, quel que soit le monocristal étudié. Tant qu'on ne dépasse pas 500 K, la courbe log $\mu_{H_o} = f(\frac{1}{T})$ ne dépend pas du sens de la variation de la température. A la température ambiante, $\mu_{H_o}$ est généralement de l'ordre de 50 à 100 $cm^2/V.s$.

Le chauffage, sous un vide de $10^{-6}$ à $10^{-7}$ Torr, des monocristaux de la classe B, à des températures supérieures à 600 K, a pour effet de diminuer la valeur de $\mu_{H_o}$ et de

modifier l'allure de la courbe log $\mu_H = f(\frac{1}{T})$. Ces deux effets sont illustrés sur la figure 5.17 où on porte log $\mu_H = f(\frac{1}{T})$ pour le monocristal B42 chauffé à T ≃ 700 K. On remarque qu'aux basses températures $\mu_H$ tend à se saturer et ne dépasse guère la valeur de 15 $cm^2/V.s$ à la température ambiante.

CONCLUSION

Nous avons défini trois classes A, B et C d'échantillons de $Cu_2O$, à l'aide des deux paramètres suivants : la pression partielle d'oxygène lors du recuit et le mode de refroidissement.

D'après cette définition, les échantillons de la classe A sont obtenus après un recuit à T ≃ 850°C sous une pression d'oxygène de $10^{-4}$ à $10^{-5}$ Torr, suivi d'un refroidissement lent. Ils ont des résistivités de volume généralement différentes des résistivités de surface. Ces résistivités peuvent atteindre des valeurs de $10^{13}$ Ω.cm à T ≃ 295 K. Les énergies d'activation mesurées sont de l'ordre de 1 eV. Les mobilités de Hall des porteurs libres sont positives; elles ont des valeurs d'environ 10 $cm^2/V.sec$ à la température ordinaire.

Les échantillons de la classe B sont obtenus après un recuit à T ≃ 1050 - 1100°C, sous une pression d'oxygène variant entre 5 et 300 Torrs, suivi d'un refroidissement rapide (trempe). Ils ont des résistivités de volume du même ordre de grandeur que les résistivités de surface. Ces résistivités dépassent rarement des valeurs de $10^7$ Ω.cm à T ≃ 295 K. Les énergies d'activation mesurées sont de l'ordre de 0,5 eV. Les mobilités de Hall des porteurs libres sont positives; elles ont des valeurs variant entre 50 et 100 $cm^2/V.sec$ à la température ordinaire.

Enfin, les échantillons de la classe C sont obtenus après un refroidissement très lent (t ~ 48 heures), sous une pression d'oxygène de $10^{-1}$ à $10^{-2}$ Torr. Ils ont des résistivités à T ≃ 295 K inférieures à $10^5$ Ω.cm. Les énergies d'activation mesurées peuvent être nettement inférieures à 0,5 eV.

Les mobilités de Hall des porteurs libres sont positives; elles ont des valeurs comparables à celles obtenues avec les échantillons de la classe B.

Nous résumons, sur le tableau 5.5, les modes d'obtention et les caractéristiques des trois classes A, B et C des échantillons.

| Classe | Pression $p_{O_2}$ lors du recuit à très hautes T. (Torrs) | Mode de refroidissement | Résistivité (Ω.cm) à T ≃ 295 K | Mobilité de Hall ($cm^2/V.s$) à T ≃ 295 K | Energie d'activation (eV) |
|---|---|---|---|---|---|
| A | $10^{-4}$ à $10^{-5}$ | Vide≃$10^{-5}$-$10^{-7}$ Torr Lent (t > 12 heures) | $\geqslant 10^{13}$ | 10 | $\sim 1$ |
| B | 5 à 300 | Trempe | $\lesssim 10^{7}$ | 50 à 100 | $\sim 0,5$ |
| C | Pas de recuit | Vide $10^{-1}$-$10^{-2}$ Torr Lent (t ≃ 48 heures) | $\lesssim 10^{5}$ | 50 à 100 | < 0,5 |

Tableau 5.5

Modes d'obtention et caractéristiques électriques des échantillons des classes A, B et C.

Fig. 5.12 - Variation de la constante de Hall $R_{H_0}$ entre T ≈ 240 K et T ≈ 500 K pour un monocristal de la classe B.

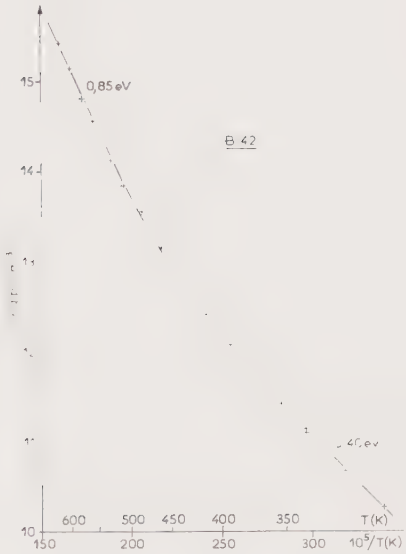



Fig. 5.13 - Variation thermique de la concentration des trous libres pour un monocristal de la classe B.

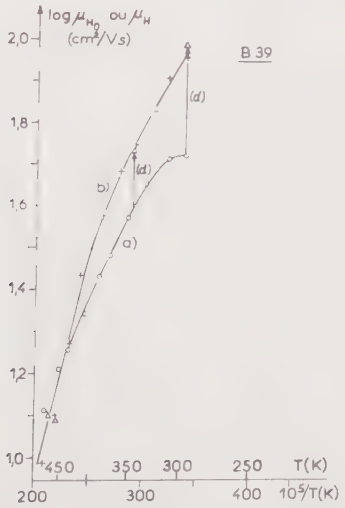
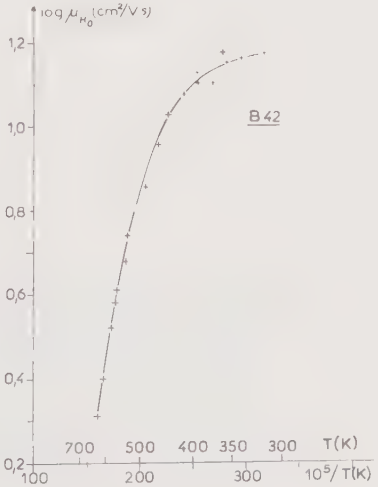



Fig. 5.14 - Variation du log. de la mobilité de Hall avec l'inverse de la température;
a) mobilité de Hall $\mu_{H_0}$ à l'obscurité;
b) mobilité de Hall $\mu_H$ sous éclairement (cf. chapitre VI).

Fig. 5.15 - Variation du log. de la mobilité de Hall avec l'inverse de la température pour un monocristal de la classe B;
a) à l'obscurité ($\mu_H$);
b) sous éclairement ($\mu_H$) (cf. chapitre VI).

Fig. 5.16 - Variation du log. de la mobilité de Hall à l'obscurité avec l'inverse de la température pour un monocristal de la classe B.

Fig. 5.17 - Variation du log. de la mobilité de Hall avec l'inverse de la température pour un monocristal de la classe B après un recuit à T ≃ 700 K, sous un vide de $10^{-6}$ Torr.



CHAPITRE VI

# ETUDE EXPERIMENTALE DES PROPRIETES PHOTOELECTRIQUES DES TROIS CLASSES D'ECHANTILLONS DE $Cu_2O$

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus sur les propriétés photoélectriques des trois classes A, B et C d'échantillons de $Cu_2O$. En particulier, nous étudierons la nature des photoporteurs et les spectres de photoconductivité.

## A - L'EFFET DE PHOTOMEMOIRE

L'effet de photomémoire est l'augmentation de la conductivité d'un matériau, sous l'effet d'un éclairement adéquat. Il a été observé [1] [2] sur des polycristaux de $Cu_2O$ recuits à T ≃ 1350 K, sous une pression partielle d'oxygène $p_{O_2} \simeq 10^{-2}$ Torr, refroidis rapidement (30 à 40 secondes) dans un jet d'air, puis recuits de nouveau à T ≃ 473 K dans des conditions non précisées par les auteurs. L'étude de cet effet a été effectuée à l'aide d'une méthode classique de mesure à deux électrodes.

En vue de préciser la nature et le mécanisme d'obtention de cet effet, nous avons entrepris des mesures de constante de Hall et de mobilité de Hall sur des échantillons de $Cu_2O$, préalablement éclairés. Dans la suite de ce mémoire, de tels échantillons seront appelés "photoactivés".

Nous avons effectué, également, l'étude de l'influence de cet effet sur la photoconductivité de $Cu_2O$ aux basses températures.

### 1. CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DE L'EFFET DE PHOTOMEMOIRE [3]

Pour préciser les conditions d'établissement de l'effet de photomémoire, nous avons suivi la procédure suivante : les échantillons, installés dans le thermostat, sont préalablement portés à T ≃ 420 ÷ 470 K, puis refroidis à l'obscurité, sous un vide de $10^{-7}$ Torr. A la température

ordinaire, ces échantillons sont éclairés en lumière monochromatique dont on varie la longueur d'onde $\lambda$. On cherche un domaine de $\lambda$, où l'effet soit le plus important et le temps d'établissement de cet effet le plus court.

Quelle que soit la longueur d'onde incidente, aucun effet de photomémoire n'est observé avec les échantillons de la classe C. Avec certains échantillons de la classe A, tel que $M_1$, et avec tous les échantillons de la classe B, on observe un effet. Les longueurs d'onde, les plus efficientes dans l'établissement de cet effet, se situent autour de $\lambda \simeq 0{,}62$ µm ($\sim$ 2 eV). Pour $\lambda < 0{,}6$ µm ou $\lambda > 0{,}75$ µm, on n'observe pas de variation permanente de la conductivité. Il en résulte que seules les radiations lumineuses d'énergie $\hbar\omega$, telle que :

$$2{,}05 \text{ eV} \lesssim \hbar\omega \lesssim 1{,}65 \text{ eV}$$

produisent un effet de photomémoire.

Dans la pratique, on cherche à obtenir l'effet maximum dans le minimum de temps. Aussi, utilise-t-on un éclairement en lumière blanche, soit à l'aide d'une lampe à filament de tungstène de puissance 150 W, soit à l'aide d'un flash de photographes. L'effet maximum est généralement atteint au bout de quatre heures environ.

Sur la figure 6.1, on porte deux enregistrements illustrant la variation de la conductivité en fonction du temps pour un échantillon de la classe B et un échantillon de la classe C. On remarque que l'échantillon C19 (classe C) présente une photoconductivité réversible, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'effet de photomémoire. Au contraire, l'échantillon B14 (classe B) présente un effet de photomémoire, qui atteint un taux de 60 % en quinze minutes.

Un chauffage sous vide, à $T \simeq 420 - 470$ K, de tels échantillons, provoque la disparition de cet effet. On appellera les échantillons ainsi obtenus "échantillons guéris". A titre d'exemple, on représente, sur la figure 6.2, les courbes donnant le log. du courant I en fonction de $\frac{1}{T}$, obtenues avec l'échantillon B8 photoactivé (courbe a), puis guéri (courbe b). La courbe b est une droite indépendante du

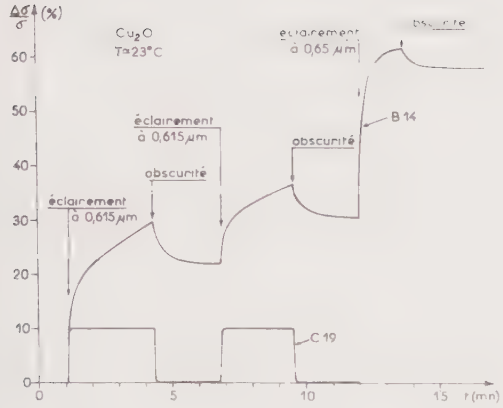



Fig. 6.1 - Variation de la conductivité sous l'effet de l'éclairement. On notera que, pour l'échantillon B14, cette variation est irréversible; elle est réversible pour C19.

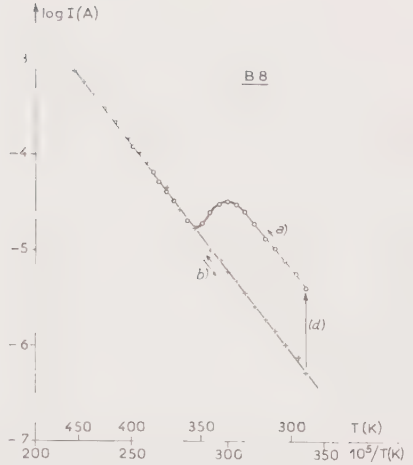



Fig. 6.2 - Variation thermique du courant, pour un échantillon de la classe B; a) courbe correspondant à l'échantillon photoactivé; b) courbe correspondant à l'échantillon guéri.

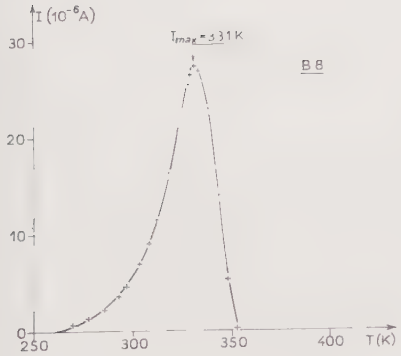



Fig. 6.3 - Courbe du courant thermiquement stimulé pour un échantillon de la classe B; vitesse de chauffage = 1°/minute.

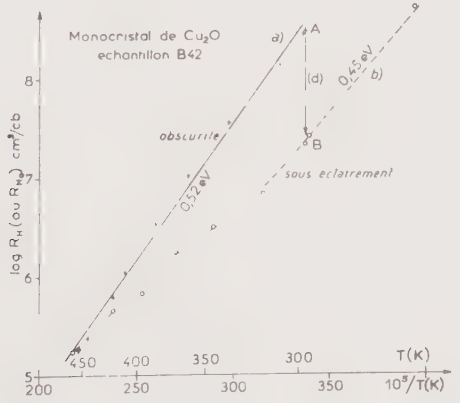



Fig. 6.4 - Variation thermique de la constante de Hall pour un monocristal de la classe B (B42);
a) variation de $R_H$ à l'obscurité;
b) variation de $R_H$ sous éclairement.

| Echantillons | $\sigma^*_{O}$ ($\Omega^{-1}$) 20°C | $\sigma^*_{PM}$ ($\Omega^{-1}$) 20°C | $\frac{\sigma^*_{PM} - \sigma^*_{O}}{\sigma^*_{O}}$ |
|---|---|---|---|
| C1 | $3,8 \times 10^{-6}$ | $6 \times 10^{-6}$ | 0,6 |
| B2 | $1,5 \times 10^{-5}$ | $4,5 \times 10^{-5}$ | 2 |
| B4 | $5 \times 10^{-9}$ | $2 \times 10^{-8}$ | 3 |
| B5 | $5,5 \times 10^{-8}$ | $1,6 \times 10^{-7}$ | 2 |
| B8 | $5 \times 10^{-8}$ | $2 \times 10^{-6}$ | 39 |
| B10 | $1,8 \times 10^{-9}$ | $3 \times 10^{-8}$ | 16 |
| B13 | $2,9 \times 10^{-9}$ | $6,9 \times 10^{-8}$ | 22 |
| B14 | $7,4 \times 10^{-9}$ | $7,5 \times 10^{-8}$ | 9 |
| B15 | $3,3 \times 10^{-9}$ | $1,25 \times 10^{-7}$ | 37 |
| A2 | $3,3 \times 10^{-8}$ | $3,3 \times 10^{-7}$ | 9 |
| A3 | $8,3 \times 10^{-6}$ | $1,7 \times 10^{-5}$ | $\sim 1$ |

Tableau 6.1

Effet de photomémoire obtenu à la température ambiante avec 11 échantillons de $Cu_2O$.

$\sigma^*_{O_{20°C}}$ = conductance initiale des échantillons

$\sigma^*_{PM_{20°C}}$ = conductance après l'établissement de l'effet de photomémoire.

sens de variation de la température, pourvu que B8 soit maintenu à l'obscurité. La courbe a montre la variation de $\log I = f(\frac{1}{T})$ lorsque B8 est photoactivé. Pour des températures $T > 360$ K, les deux courbes a et b se rejoignent. Si, à partir des hautes températures ($T > 420$ K), l'échantillon est refroidi tout en demeurant éclairé par une lumière de longueurs d'onde $\lambda \simeq 0,62 - 0,65$ µm, on obtient de nouveau la courbe a. Sur la figure 6.2, la flèche d indique l'amplitude de l'effet de photomémoire à $T \simeq 293$ K. Dans le cas de l'échantillon B8, le rapport entre les conductivités mesurées respectivement après et avant l'établissement de l'effet de photomémoire est environ égal à 40. Les résultats obtenus avec onze échantillons sont portés sur le tableau 6.1.

La différence entre les courants correspondant à l'état photoactivé et à l'état guéri d'un échantillon constitue le courant thermiquement stimulé (CTS). Sur la figure 6.3, on porte la courbe $I_{CTS} = f(T)$, obtenue lors de l'élévation de la température de l'échantillon B8 photoactivé, avec une vitesse de 1°/min. Le maximum de $I_{CTS}$ se trouve à environ $T_{max} \simeq 331$ K.

A cette température, on peut associer une énergie $E_t$ qui correspondrait à la profondeur d'un niveau piège, localisé dans la bande interdite. En effet, en admettant que l'équilibre thermique entre ce niveau et la bande permise la plus proche est constamment réalisé et que le maximum de $I_{CTS}$ est obtenu, lorsque le niveau de Fermi est confondu avec le niveau piège, on montre[4] :

$$E_t = k_o T_{max} \text{ Log } \left| \frac{N_v e \mu_{max}}{\sigma_{max}} \right| \qquad 6.1$$

où $N_v$, densité effective d'états dans la bande de valence, est donnée par la relation 5.7 du chapitre V, e la charge élémentaire, $\mu_{max}$ et $\sigma_{max}$ la mobilité et la conductivité pour $T = T_{max}$. On trouve, pour $\sigma_{max} \simeq 5 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$ et $\mu_{max} \simeq 50\ cm^2/V.s$,

$$E_t \simeq 0,5 \text{ eV}$$

Cette valeur correspond assez bien à celle trouvée (≃ 0,52 eV) pour l'énergie d'activation (cf. fig. 5.6 du chapitre V).

## 2. EFFET HALL DANS LES MONOCRISTAUX PHOTOACTIVES

La variation de la constante de Hall $R_H$ en fonction de $\frac{1}{T}$ pour deux monocristaux photoactivés de la classe B est représentée sur les figures 6.4 et 6.5. A titre de comparaison avec les résultats obtenus avec des échantillons guéris, on porte, sur la figure 6.4, la variation de log $R_H$ en fonction de $(\frac{1}{T})$. Pour T < 330 K, la courbe log $R_{H_o} = f(\frac{1}{T})$ peut être assimilée à une droite de pente égale à 0,45 eV. Les deux courbes (a) et (b), représentant respectivement log $R_{H_o} = f(\frac{1}{T})$ et log $R_H = f(\frac{1}{T})$, se rejoignent pour des températures T ≳ 450 K. La flèche (d) montre la diminution de la constante de Hall provoquée par l'établissement de l'effet de photomémoire. Ces deux effets sont observés, également, avec la mobilité de Hall. En nous reportant aux figures 5.14 et 5.15 du chapitre V, on remarque que, pour des températures T > 420 ÷ 450 K, les courbes log $\mu_H = f(\frac{1}{T})$ et log $\mu_{H_o} = f(\frac{1}{T})$ se confondent. Au contraire, vers les basses températures, la mobilité $\mu_H$ pour les échantillons photoactivés, est supérieure à celle $\mu_{H_o}$ mesurée sur les échantillons guéris. La flèche (d) montre l'augmentation de $\mu_{H_o}$ lors de l'établissement de l'effet de photomémoire.

Sur le tableau 6.2, on porte les paramètres électriques de trois monocristaux de la classe B. On désigne respectivement par $\sigma_o$, $\mu_{H_o}$ et $p_o$ la conductivité, la mobilité de Hall et la densité des trous pour les échantillons guéris; $\sigma$, $\mu_H$ et p désignent les mêmes paramètres pour les échantillons photoactivés. On remarque que l'effet de photomémoire est principalement dû à l'augmentation considérable de la concentration des trous, la mobilité de Hall ne variant que relativement peu.

## 3. PHOTOCONDUCTIVITE INDUITE AUX BASSES TEMPERATURES

Nous avons étudié l'influence de l'effet de photomémoire, qui s'établit à la température ordinaire, sur la photoconductivité des échantillons aux basses températures.

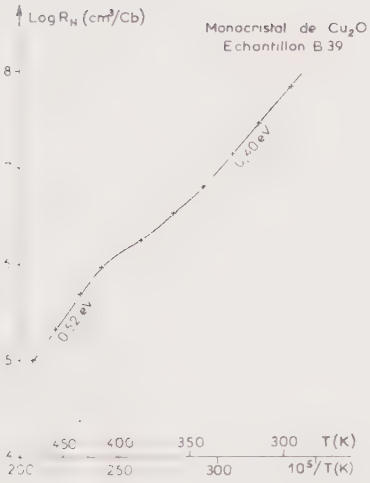



Fig. 6.5 - Variation thermique de la constante de Hall pour un monocristal de la classe B (B39).

Fig. 6.6 - Spectre de photocourant à T = 110 K, induit par le prééclairement à T ≃ 295 K d'un échantillon de la classe B (B8). On remarquera que, pour un échantillon de la classe C (C20), il n'y a pas de photocourant induit.

Fig. 6.7 - Spectre du photocourant à T = 110 K, induit par le prééclairement à T ≃ 295 K d'un monocristal de la classe B.

| Monocristaux | $\sigma_o$ ($\Omega^{-1}$ $cm^{-1}$) | $\mu_{Ho}$ ($cm^2/V.s$) | $p_o$ ($cm^{-3}$) | $\sigma_{PM}$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) | $\mu_H$ ($cm^2/V.s$) | p ($cm^{-3}$) | $\frac{\Delta p}{p}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B39 | $1,75x10^{-7}$ | 52 | $2,1x10^{10}$ | $2,5x10^{-6}$ | 98 | $1,6x10^{11}$ | 6,6 |
| B42 | $1,92x10^{-7}$ | 57 | $2,1x10^{10}$ | $3,08x10^{-6}$ | 85 | $2,3x10^{11}$ | 10 |
| B45 | $5,26x10^{-7}$ | 82 | $4x10^{10}$ | $8x10^{-6}$ | 86 | $5,8x10^{11}$ | 13,5 |

Tableau 6.2

Paramètres électriques obtenus avec trois monocristaux de $Cu_2O$ photoactivés ($\sigma_{PM}$, $\mu_H$ et p) et guéris ($\sigma_o$, $\mu_{Ho}$, $p_o$).

Le processus adopté est le suivant : l'échantillon est d'abord porté à T ≃ 450 ~ 470 K, sous un vide de $10^{-6}$ à $10^{-7}$ Torr pour être guéri; il est ensuite refroidi à l'obscurité, sous le même vide, jusqu'à T = 110 K; on mesure le photocourant dans la région spectrale comprise entre 0,6 et 3,5 µm; ce photocourant sera désigné par $I_o$. On réchauffe l'échantillon jusqu'à la température ambiante; on remarque alors que, quelle que soit la classe de l'échantillon, la conductivité $\sigma_o$ à l'obscurité, notée avant le refroidissement à T = 110 K, conserve la même valeur après ce refroidissement, ce qui montre qu'aucun effet de photomémoire ne se produit à T = 110 K. On éclaire alors le spécimen à l'aide d'une lampe à filament de tungstène de puissance 150 W, et on attend le temps nécessaire (généralement de l'ordre de 4 heures) pour obtenir le maximum d'effet. Après avoir coupé l'éclairement, on mesure la nouvelle conductivité à l'obscurité $\sigma_{PM}$. L'échantillon est de nouveau refroidi à T = 110 K pour de nouvelles mesures de photocourant qu'on désignera par $I_{PM}$. Il est ensuite réchauffé jusqu'à la température ordinaire; la conductivité $\sigma_{PM}$ ne varie pas après les mesures de $I_{PM}$, ce qui montre qu'aucun effet de photomémoire supplémentaire ne s'établit à T = 110 K. Un nouveau chauffage à T = 450 ~ 470 K guérit l'échantillon; un refroidissement ultérieur à T = 110 K permet de constater que le photocourant mesuré est alors égal à $I_o$. Grâce à ce cycle de mesures, on a établi la reproductibilité des résultats expérimentaux.

Sur les figures 6.6 et 6.7, nous traçons les courbes représentant le rapport $\frac{I_{PM}}{I_o}$ en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente, pour trois échantillons B8, B10 et C20. Comme on le remarque sur la figure 6.6, ce rapport est égal à un pour l'échantillon C20. Au contraire, pour les échantillons B8 et B10 de la classe B, on note que $\frac{I_{PM}}{I_o}$ est légèrement inférieur à un dans la région des courtes longueurs d'onde ($\lambda \lesssim 0,7 - 1$ µm). Pour des longueurs d'onde plus grandes, ce rapport est supérieur à un. En plus, pour

$1,15 < \lambda < 1,22$ µm ($1,02 < \hbar\omega < 1,08$ eV), on observe une brusque augmentation du rapport $\frac{I_{PM}}{I_o}$, puis un palier et, enfin, pour $\lambda > 1,5$ µm, une nouvelle augmentation. Dans le domaine compris entre 2,2 à 2,4 µm (0,57 à 0,52 eV), ce rapport passe par une valeur maximum, approximativement égale à l'augmentation de la conductivité due à l'établissement de l'effet de photomémoire à la température ordinaire.

B - EFFET PHOTO-HALL

L'étude de l'effet photo-Hall dans $Cu_2O$ aux basses températures (79 K) a été effectuée sur des échantillons relativement bon conducteurs, tels que ceux de la classe C[5][6]. Les résultats obtenus montrent que la photoconductivité excitonique est bipolaire et que la photoconductivité extrinsèque (pour $\lambda > 0,63$ µm) est de type p. La mesure des principaux paramètres des photoporteurs[6-8] a permis de montrer que la mobilité de Hall des trous à T = 79 K variait entre 2500 et 3500 $cm^2/V.s$. Nous avons tenté d'effectuer une étude analogue avec des échantillons des classes A et B. Toutefois, ces échantillons ont une conductivité plus faible que celle des spécimens de la classe C, ce qui limite sérieusement le domaine de température où l'étude de l'effet photo-Hall est possible. En effet, avec les échantillons de la classe A, cette étude devient très laborieuse déjà à la température ordinaire : le temps de réponse du circuit peut dépasser plusieurs heures. Avec les spécimens de la classe B, il n'a pas été possible, pour la même raison, de descendre à des températures inférieures à environ 190 K. C'est pourquoi, nous nous sommes borné à effectuer des mesures d'effet photo-Hall avec des échantillons de la classe B et à T = 194 K.

Or, à cette température, le courant d'obscurité n'est pas négligeable par rapport au photocourant, comme c'est le cas à des températures T ≈ 110 K. Il en résulte que, dans ces conditions, la mobilité de Hall $\mu_H$ se rapporte, aussi bien aux photoporteurs, qu'aux porteurs de charge à l'obscurité. Cependant, cela ne constitue pas un inconvénient majeur, car toute création de photoporteurs de signe opposé

| Mono-cristaux \ λ (µm) | | 0,62 | 0,65 | 0,70 | 0,80 | 1,00 | 1,30 | 1,50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B39 | $\frac{\Delta \mu_H}{\mu_{H_o}}$ % | + 23 | + 27 | + 25 | + 31 | + 34 | + 22 | + 42 |
| | $\frac{\Delta p}{p_o}$ % | + 32 | + 11 | + 20 | + 13 | + 16 | + 11 | + 24 |
| B42 | $\frac{\Delta \mu_H}{\mu_{H_o}}$ % | + 6 | + 5 | - 5 | + 2 | - 7 | + 3 | 0 |
| | $\frac{\Delta p}{p_o}$ % | + 29 | + 17 | + 48 | + 60 | + 77 | + 60 | + 75 |
| B45 | $\frac{\Delta \mu_H}{\mu_o}$ % | + 7 | + 7 | + 4 | + 5 | 0 | + 6 | + 5 |
| | $\frac{\Delta p}{p_o}$ % | + 18 | + 12 | + 28 | + 38 | + 49 | + 37 | + 55 |

Tableau 6.3

Variation de la mobilité de Hall et de la densité des trous sous l'effet de l'éclairement à T ≈ 194 K.

à celui des porteurs à l'obscurité se traduit nécessairement par une diminution de la mobilité mesurée (cf. rel. 5.11 du chapitre V). Les études d'effet photo-Hall fournissent ainsi une indication précise sur la nature de la photoconductivité.

Sur le tableau 6.3, nous portons les valeurs des rapports $\frac{\mu_H - \mu_{H_o}}{\mu_{H_o}}$ et $\frac{p-p_o}{p_o}$ qui désignent respectivement les variations de la mobilité de Hall et de la concentration des trous à T = 194 K, provoquées par un éclairement monochromatique dans le rouge et le proche infrarouge de trois monocristaux de la classe B. Bien que ces valeurs ne soient pas rapportées au même flux de lumière incidente, elles montrent clairement que les porteurs créés sont des trous. D'autre part, on note que, d'une manière générale, la mobilité de Hall croît. Cet accroissement est toutefois moins prononcé que celui de la concentration des trous. Deux cas se présentent où $\mu_H$ diminue de 5 à 7 %. Une telle diminution ne peut pas être due à la formation de photoélectrons, car, comme nous l'avons montré dans un travail antérieur[6], une création d'électrons de concentration égale seulement à 10 % de la concentration des trous provoquerait une chute de $\mu_H$ d'au moins 20 %.

On peut donc conclure que les transitions extrinsèques dans les échantillons de la classe B se traduisent essentiellement par la création de trous libres.

## C - SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE

Dans ce paragraphe, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus sur la photoconductivité de $Cu_2O$ dans un domaine de température compris entre 470 et 10 K environ.

En vue de distinguer les photoconductivités intrinsèque et extrinsèque, rappelons qu'à la température ordinaire, l'énergie correspondant au premier bord rouge de $Cu_2O$ est de 1,97 eV environ[9][10] et que, si l'on tient compte de la température, cette énergie n'est plus que de 1,895 eV (0,655 µm) à T ≃ 470 K.

## 4. SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE INTRINSEQUE DANS LA REGION DE LA SERIE EXCITONIQUE JAUNE

Les spectres de photoconductivité intrinsèque, obtenus aux basses et très basses températures avec des échantillons des classes A et C, sont bien connus[6,8,11,12]. Aussi, avons-nous étudié principalement la photoconductivité intrinsèque d'échantillons des classes A, B et C aux hautes températures et d'échantillons de la classe B aux basses températures.

### 4.1. Spectres de photoconductivité aux hautes températures

Les spectres obtenus[3] par une méthode de mesure en courant continu, sont portés sur la figure 6.8. Avec tous les échantillons étudiés, nous observons à 0,65 µm environ ($\sim$ 1,9 eV) un maximum de photocourant, qui apparaît à une température T $\simeq$ 383 K (110°C) et se déplace vers les grandes longueurs d'onde pour des températures croissantes. Mis à part ce maximum, aucune autre structure n'apparaît dans les spectres.

La valeur absolue du photocourant ou de la réponse photoélectrique en mhos/Watt varie d'un échantillon à l'autre, comme l'indique le tableau 6.4, sur lequel on a porté les valeurs de la réponse photoélectrique correspondant à T = 433 K. On remarque que les échantillons de la classe C (tel que C3) sont les plus photosensibles.

L'étude de la variation de l'intensité maximale du photocourant, en fonction de la température, se heurte à une difficulté expérimentale. En effet, dans les échantillons qui présentent un effet de photomémoire, tels que ceux de la classe B, la photoconductivité est réversible seulement pour T $\gtrsim$ 370 K; pour des températures inférieures, elle devient irréversible, c'est-à-dire qu'on observe une augmentation permanente de la conductivité des échantillons. Il n'est donc pas possible, dans ce cas, de parler de photoconductivité.

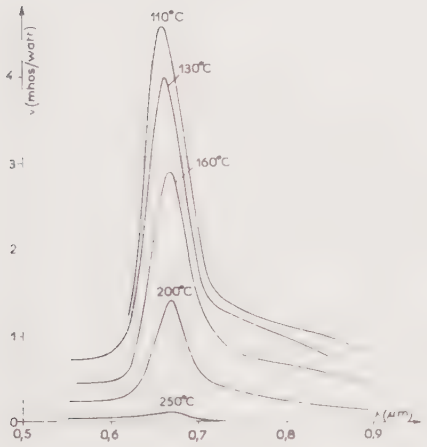



Fig. 6.8 - Spectres du signal photoélectrique à différentes températures, pour un échantillon de la classe B.

Fig. 6.9 - Variation thermique du photocourant global provoqué par un éclairement à 0,65 µm.

| Echantillons | Dimensions et traitements de surface | Conductivité à 433 K ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$) | Réponse photoélectrique à 433 K et pour $\lambda \simeq 0,66$ µm ($\Omega^{-1}.Watt^{-1}$) |
|---|---|---|---|
| B1 | Sans aucun traitement $2x3x5\ mm^3$ | $9x10^{-5}$ | 2,8 |
| B2 | B1 poli et attaqué avec $NO_3H$ dilué $2x3x5\ mm^3$ | $1,2x10^{-4}$ | 4,2 |
| A2 | Sans aucun traitement (monocristal) $0,3x3x5\ mm^3$ | $3,6x10^{-6}$ | $1,8x10^{-2}$ |
| C3 | Découpé dans un grand bloc, puis poli $2x3x5\ mm^3$ | $1,6x10^{-4}$ | 5,2 |
| B4 | Attaqué au $NO_3H$ dilué $0,5x3x5\ mm^3$ | $1,9x10^{-5}$ | $8x10^{-2}$ |

Tableau 6.4

Réponse photoélectrique à haute température et pour $\lambda \sim 0,66$ µm, obtenue avec cinq échantillons de $Cu_2O$.

Cependant, si on considère l'effet global de l'éclairement sur la conductivité, on peut obtenir une courbe de variation de cet effet global I en fonction de la température, analogue à celle représentée sur la figure 6.9. Pour obtenir une telle courbe, nous avons porté la température d'un échantillon de la classe B, préalablement guéri, à T ≃ 500 K, et nous avons noté le courant d'obscurité $I_o(T)$. Puis, à partir de cette température, nous avons refroidi très lentement l'échantillon, tout en le maintenant éclairé avec une lumière de $\lambda \simeq 0{,}65$ µm. Le refroidissement très lent est nécessaire pour que l'effet de l'éclairement puisse s'établir complètement à chaque température. On remarque, sur la figure 6.9, que le photocourant global passe par un maximum pour T ≃ 341 K. La courbe représentée sur la figure 6.9 est analogue à celle portée sur la figure 6.3, qui donnait le courant thermiquement stimulé. Seule la température correspondant au maximum de courant varie. Cette variation, qui a été étudiée par Tapiero et al.[13], semble due à la vitesse avec laquelle on fait varier la température.

Pour étudier séparément la composante réversible du photocourant global, il est nécessaire d'utiliser une méthode alternative. Les résultats obtenus à l'aide de cette méthode sont illustrés sur les figures 6.10 - 6.12. On remarque que le premier bord rouge de $Cu_2O$, situé à environ 0,63 µm à la température ordinaire, tend à s'estomper au fur et à mesure que la température augmente. A partir de T ≃ 375 - 400 K, apparaît un maximum de photoconductivité, qui devient de plus en plus intense à mesure que la température croît. Dans le cas des échantillons B5 (fig. 6.10) et B10 (fig. 6.11), le rapport des photocourants mesurés pour $\lambda = 0{,}66$ µm et $\lambda = 0{,}55$ µm est d'environ 40. Au contraire, pour les échantillons de la classe C (tel que C20, fig. 6.12), ce rapport est de l'ordre de l'unité. La distribution spectrale du photocourant, pour des longueurs d'onde supérieures à 0,66 µm, sera décrite dans le paragraphe 5.1.

### 4.2. Photoconductivité des échantillons de la classe B aux basses températures[14]

Le spectre de photoconductivité à T = 40 K, observé avec des échantillons de la classe B dans la région de la série excitonique jaune de $Cu_2O$, est représenté sur la figure 6.13. Dans cette région, les transitions sont de deuxième classe et les excitons sont de symétrie P[15]. Pour mesurer simultanément la photoconductivité et l'absorption, nous avons utilisé des échantillons d'épaisseur ≃ 10 µm. Le spectre de transmission est porté, sur la même figure, en traits discontinus. Il présente une structure fine qui apparaît toutefois très faiblement. C'est le spectre normal d'un échantillon ne subissant aucune perturbation extérieure[15]. Le spectre de photoconductivité est plus complexe. On observe des maximums de photoconductivité, qui correspondent aux raies excitoniques 2P, 3P, 4P et 5P. D'autres maximums sont observés, qui correspondent aux raies excitoniques de structure fine observées par Daunois et al.[16] et attribuées à des transitions vers des états 3S, 3D, 4S et 4D (voir fig. 6.14).

La correspondance entre le spectre de photoconductivité d'échantillons de la classe B et le spectre d'absorption d'échantillons fortement perturbés par des champs électriques extérieurs est remarquable. Les maximums de photoconductivité, correspondant aux états 3D et 4D, sont intenses; ceux, correspondant aux états 3S et 4S, sont faibles. Il en résulte que le rendement de photoconductivité des transitions vers les états D est plus fort que celui des transitions vers les états S.

## 5. SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE EXTRINSEQUE

### 5.1. Photoconductivité aux hautes températures (T > 295 K)

Si on se reporte aux spectres représentés sur les figures 6.10 - 6.12, on remarque qu'à des températures T ≃ 430 K un épaulement de photocourant apparaît pour une longueur d'onde voisine de $\lambda \simeq 0{,}70$ µm (1,77 eV). Cet épaulement est situé à environ 0,1 eV du maximum de photoconductivité. Il

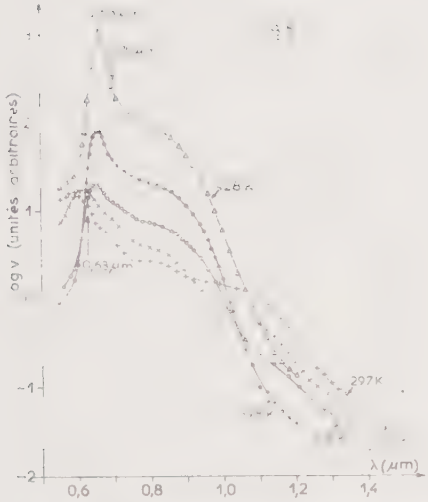



Fig. 6.10 - Distribution spectrale de la réponse photoélectrique à différentes températures, pour un échantillon de la classe B (B5).

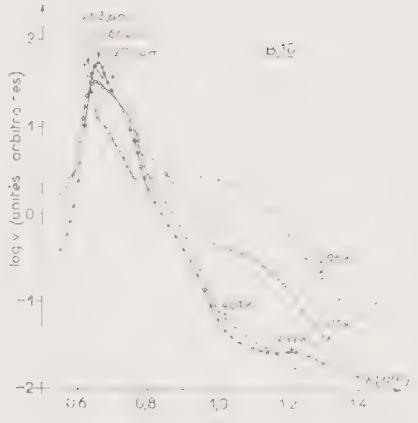



Fig. 6.11 - Distribution spectrale de la réponse photoélectrique à différentes températures pour un échantillon de la classe B (B10).

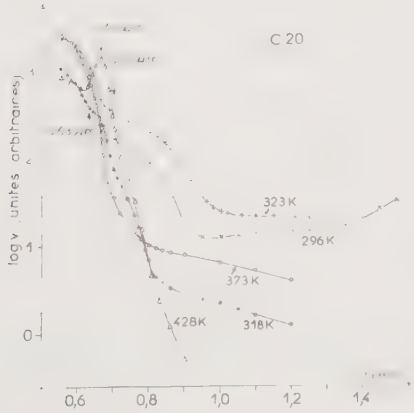



Fig. 6.12 - Spectres de la réponse photoélectrique à différentes températures pour un échantillon de la classe C.

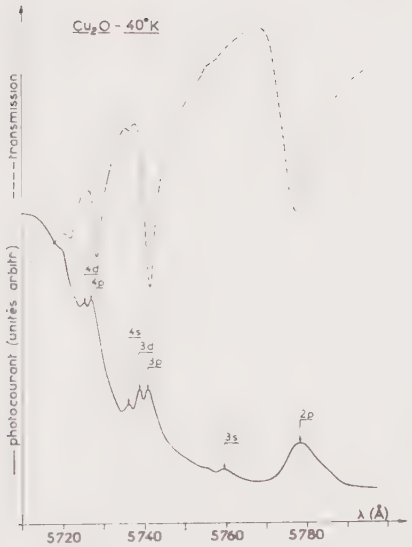



Fig. 6.13 - Spectres de photoconductivité et de transmission optique d'un échantillon de la classe B dans la région de la série excitonique jaune[14].

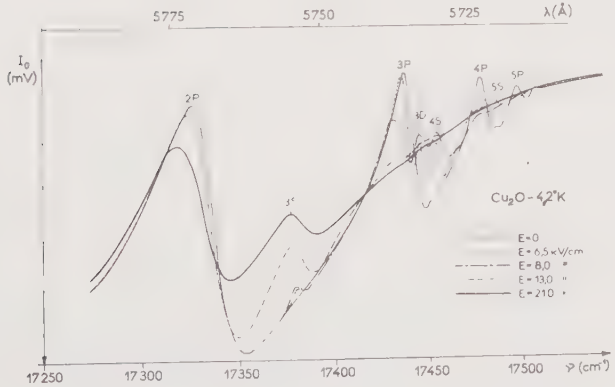



Fig. 6.14 - Spectres d'absorption de $Cu_2O$ dans la région de la série excitonique jaune pour différentes intensités du champ électrique appliqué, d'après Daunois et al.[16].

est très prononcé dans le cas des échantillons B5 (fig. 6.10) et B10 (fig. 6.11). Au contraire, dans le cas de l'échantillon C20 (fig. 6.12), il est partiellement masqué par un seuil abrupt de photocourant. Pour des températures décroissantes, il se déplace vers les courtes longueurs d'onde. En particulier, à T ≃ 296 K, il est situé à environ 0,65 µm (≃ 1,9 eV).

Dans la région spectrale de $\lambda > 0,7$ µm, on note une chute considérable du photocourant, qui rend peu précise la résolution des structures qui pourraient exister. Toutefois, dans le cas des échantillons B5 (fig. 6.10) et B10 (fig. 6.11), on observe un seuil de photocourant situé à environ 1,1 - 1,2 µm (1,13 - 1,03 eV); alors que, dans le cas de C20 (fig. 6.12), l'intensité du photocourant pour $\lambda > 0,9$ µm tombe au-dessous du seuil de détection de notre circuit de mesure.

Dès qu'on fait décroître la température au-dessous de T ≃ 430 K, de nouvelles structures apparaissent. On observe dans les spectres obtenus avec l'échantillon B5 (fig. 6.10), deux seuils de photocourant à 0,75 µm et 0,9 µm, qui deviennent de plus en plus prononcés à mesure que la température décroît. Dans le cas de l'échantillon B10 (fig. 6.11), ces deux seuils tendent à se confondre pour former à T ≃ 296 K un large palier de photoconductivité. Enfin, avec l'échantillon C20 (fig. 6.12), on observe un seuil de photoconductivité, situé à environ 0,95 µm et apparaissant pour des températures T < 323 K.

D'une façon générale, on peut admettre que la décroissance de la température à partir de T ≃ 430 K provoque un accroissement de l'intensité du photocourant dans la région de $\lambda \simeq 0,7$ µm par rapport à celle du photocourant intrinsèque. En outre, elle réduit la séparation entre les seuils de photocourant observés à 0,75 et 0,9 µm. Cette réduction peut être, dans certains cas (fig. 6.11) totale : on obtient alors un large palier de photoconductivité.

Comme on peut le remarquer, les spectres de photoconductivité à la température ordinaire deviennent plus complexes et plus dépendants de la classe des échantillons. C'est pourquoi, nous nous proposons de les discuter d'une façon plus détaillée dans le paragraphe suivant.

5.2. Spectres de photoconductivité à T ≈ 295 - 296 K

Les conditions expérimentales d'oxydation, de recuit et de refroidissement, ainsi que les conductivités à la température ordinaire des échantillons qui ont été particulièrement étudiés, sont résumés sur le tableau 6.5.

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 3.1 du chapitre V, le passage d'une classe d'échantillons à une autre peut être réalisé par un recuit aux très hautes températures (800 à 1000°C), suivi d'un mode de refroidissement adéquat. Toutefois, cette manière de procéder présente des inconvénients expérimentaux. En effet, le recuit aux très hautes températures nécessite deux précautions particulièrement importantes.

D'abord, il est nécessaire d'enlever préalablement les électrodes pour éviter tout phénomène de diffusion d'atomes métalliques dans $Cu_2O$. Si ces électrodes sont en or ou en argent, on utilise généralement de l'acide nitrique concentré pour les enlever. Dans ce cas, l'échantillon est aussi attaqué; son épaisseur diminue progressivement à chaque opération. Si les électrodes sont en platine, il est pratiquement impossible de les enlever sans diminuer considérablement l'épaisseur de l'échantillon.

Ensuite, dans le domaine des très hautes températures, rares sont les matériaux qui ne réagissent pas avec la cuprite. La seule façon de réaliser un support est de suspendre l'échantillon à l'aide de fils de cuivre, comme pendant l'oxydation et le recuit originels.

Pour minimiser les inconvénients qui peuvent résulter du percement de l'échantillon, nous avons utilisé, le plus souvent, des électrodes en or que nous avons disposées comme l'indique la figure 6.15 : la partie de l'échantillon, où le trou est percé, se trouve loin de l'espace interélectrode.

Les spectres de photoconductivité (ou de réponse photoélectrique) ont été étudiés seulement dans le domaine spectral compris entre 0,6 et 2,6 µm environ, car, pour des longueurs d'onde plus grandes, aucun signal n'a été détecté. Ces spectres sont réduits à une même intensité lumineuse

| Echantillons | $\sigma_o$ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$) à T=295 K | Recuit | | | Refroidissement | | Classes |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $p_{O_2}$ (Torrs) | T(°C) | t(hres) | $p_{O_2}$ (Torrs) | t(hres) | |
| A18 | $3x10^{-12}$ | $10^{-4}$ | 850 | 4 | $10^{-4}$-$10^{-7}$ | 12 | A |
| A25 | $5x10^{-10}$ | $10^{-2}$ | 890 | 96 | $10^{-3}$ | Trempe | |
| A37 | $1x10^{-11}$ | $1x10^{-6}$ | 700 | 4 | $1x10^{-6}$ | 34 | |
| A43 | $2x10^{-10}$ | $1x10^{-5}$ | 850 | 36 | $1x10^{-6}$ | Trempe | |
| B10 | $2x10^{-7}$ | 300 | 1100 | 96 | $10^{-3}$ | Trempe | B |
| B13 | $2x10^{-7}$ | 100 | " | " | " | " | |
| B14 | $5x10^{-7}$ | 175 | " | " | " | " | |
| B23 | $5x10^{-8}$ | 50 | " | " | " | " | |
| B24 | $2x10^{-8}$ | 5 | 1050 | " | " | " | |
| C20 | $2x10^{-5}$ | Pas de recuit | | | $10^{-1}$-$10^{-2}$ | 48 | C |

Tableau 6.5

Conditions d'obtention d'échantillons typiques des classes A, B et C. Les conductivités $\sigma_o$ à l'obscurité sont mesurées sur les échantillons guéris.

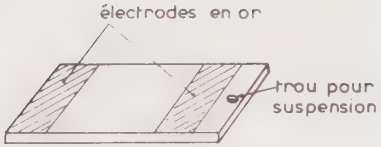



Fig. 6.15 - Disposition des électrodes en or sur les échantillons subissant des recuits aux très hautes températures en vue du passage d'une classe à l'autre.

incidente $I_{L_o}$. Une telle approximation est généralement justifiée dans le cas d'une densité optique élevée : Kd >> 1 (K = coefficient d'absorption et d = épaisseur des échantillons). Lorsque Kd ≃ 1, une partie de la lumière est transmise par les spécimens, et la réponse photoélectrique doit être réduite pour une même intensité de lumière absorbée $I_L = I_{L_o} (1-e^{-Kd})$. Toutefois, si l'on tient compte des résultats expérimentaux obtenus sur l'absorption [17] [18] et de l'épaisseur de nos échantillons (d ≃ 0,45 mm), la valeur de Kd, dans la région de λ = 0,65 à 1,4 µm, où on observe la plus grande variation du coefficient K, est égale à environ 8 à 10. Le spectre de la lumière incidente $I_{L_o}$ est alors analogue à celui de la lumière absorbée, car le spectre de réflexion de $Cu_2O$, dans le proche infrarouge, ne présente pas de structures [17-20]. Il en résulte que la réduction de la réponse photoélectrique pour une même valeur de $I_{L_o}$ constitue une bonne approximation.

5.2.1. Spectres de photoconductivité des échantillons de la classe A

La figure 6.16 montre les spectres de réponse photoélectrique de trois échantillons de la classe A : A18, A25 et A37 (cf. tableau 6.5).

Bien que la valeur de la réponse photoélectrique varie d'un échantillon à l'autre, on remarque que les spectres représentés sur la figure 6.16 ont la même allure générale. On observe deux seuils. Le premier, situé à 0,65 µm (1,9 eV) est bien défini; le second, diffus, pourrait être localisé autour de λ ≃ 0,9 µm (∿ 1,4 eV). D'autre part, les spectres obtenus avec les échantillons A18 et A37 présentent de faibles structures dans la région des longueurs d'onde λ ≃ 1,35 µm (∿ 0,9 eV) et λ ≃ 2 µm (∿ 0,6 eV). Enfin, alors que le coefficient d'absorption K dans la région de λ ≃ 0,9 à 1,4 µm varie seulement de 20 % [17] [18], la réponse photoélectrique varie d'au moins un facteur de 100.

5.2.2. Spectres de photoconductivité des échantillons de la classe B

Les spectres de réponse photoélectrique, obtenus avec cinq échantillons typiques de la classe B, sont représentés sur la figure 6.17. Tous ces spectres présentent un seuil situé à $\simeq$ 0,65 µm (1,9 eV), comme pour les échantillons de la classe A. Toutefois, pour des longueurs d'onde plus grandes, les spectres de la figure 6.17 sont plus complexes et dépendent du recuit.

Les échantillons recuits sous forte pression d'oxygène ($p_{O_2} \gtrsim 50$ Torrs), tels que B10, B13, B14 et B23, présentent des spectres caractérisés par deux seuils de réponse photoélectrique. Le premier est situé à 0,75 µm (1,65 eV); le second, qui est aussi diffus que les échantillons de la classe A, est observé autour de $\lambda \simeq 1{,}35$ µm. Entre ces deux seuils, on observe une réponse photoélectrique plate avec toutefois un léger maximum, situé à 0,93 µm ($\sim$ 1,34 eV), obtenu avec les échantillons B10 et B13.

Les spectres des échantillons recuits, sous des pressions d'oxygène plus faibles ($p_{O_2} \lesssim 20$ Torrs), présentent un troisième seuil de réponse photoélectrique, situé à environ 0,93 µm (1,34 eV).

Pour des longueurs d'onde $\lambda \gtrsim 1{,}35$ µm, les spectres correspondant à tous les échantillons de la classe B semblent avoir des structures similaires. On note une corrélation entre ces structures et les bandes d'absorption observées[17][18] dans la même région spectrale. Toutefois, les positions des structures de la réponse photoélectrique semblent varier d'un échantillon à un autre.

L'analyse de l'influence du recuit sur les spectres de réponse photoélectrique des échantillons de la classe B conduit aux résultats suivants :

a) La pression d'oxygène du recuit n'a pas d'influence sur le seuil observé à 0,65 µm (1,9 eV).

b) Si l'on considère le palier de réponse photoélectrique dans la région de 0,75 à 1 µm (1,65 à 1,25 eV), il

Fig. 6.16 - Spectres de la réponse photoélectrique à T ≈ 295 K pour trois échantillons de la classe A de $Cu_2O$.

Fig. 6.17 - Spectres de la réponse photoélectrique à T ≈ 295 K pour cinq échantillons de la classe B de $Cu_2O$.

Fig. 6.18 - Spectre de la réponse photoélectrique à T ≈ 295 K pour un échantillon de la classe C de $Cu_2O$.

apparaît que, pour les fortes pressions ($p_{O_2} \gtrsim 50$ Torrs), la valeur de la réponse photoélectrique est d'autant plus élevée que $p_{O_2}$ est grande. Au contraire, dès que $p_{O_2}$ devient inférieure à environ 20 Torrs, ce palier se scinde, et un seuil apparaît autour de $\lambda \simeq 0{,}93$ µm ($\sim 1{,}34$ eV). Plus la pression est faible et plus la réponse photoélectrique correspondant à ce seuil est faible. Le passage abrupt entre les échantillons du type B23 et ceux du type B24 laisse supposer que le niveau d'énergie responsable de ce seuil est très sensible à $p_{O_2}$.

c) La photosensibilité des échantillons de la classe B dans la région spectrale de $\lambda > 1{,}4$ µm, quoique supérieure à celle des échantillons de la classe A, demeure très faible. Les spectres de la figure 6.17 montrent que la réponse photoélectrique dans la région de $\lambda \simeq 2$ µm est au moins $5 \times 10^3$ fois plus faible que celle obtenue dans la région intrinsèque.

### 5.2.3. Spectres de photoconductivité des échantillons de la classe C

Le spectre de réponse photoélectrique à $T \simeq 295$ K, caractéristique des échantillons de la classe C, est représenté sur la figure 6.18. Il présente deux seuils, situés respectivement à environ 0,65 µm ($\sim 1{,}9$ eV) et 0,75 µm ($\sim 1{,}65$ eV).

Toutefois, contrairement à ce qu'on observe avec les échantillons des classes A et B, on note, dans la région de 0,75 à 1,35 µm, un très large minimum de la réponse photoélectrique, et dans la région de $\lambda \simeq 2$ µm, une forte photosensibilité. Cette photosensibilité est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour $\lambda \simeq 0{,}65$ µm.

### 5.2.4. Modifications des spectres lors du passage d'une classe d'échantillons à une autre

Les figures 6.19 - 6.21 montrent les modifications que peuvent subir les spectres de réponse photoélectrique, lors du passage d'une classe à une autre. L'échantillon B10,

initialement de la classe B, se transforme en un spécimen de la classe A, après un recuit prolongé à T ≃ 850°C et dans un vide de $10^{-5}$ Torr. Sur la figure 6.19, le spectre (a) correspond à l'état initial; les spectres (b) et (c) sont obtenus, respectivement, après un premier et un deuxième recuit. On remarque la disparition du seuil situé à 0,75 µm (1,65 eV) et la diminution considérable de la réponse photoélectrique dans la région des longueurs d'onde $\lambda > 0,8$ µm. Un troisième recuit sous forte pression d'oxygène permet de retrouver le spectre (a).

La transition entre la classe A, prise comme origine, vers la classe B, est illustrée sur la figure 6.20. Dans ce cas, on remarque une augmentation considérable de la réponse photoélectrique dans la région de $\lambda \simeq 2$ µm ($\sim$ 0,6 eV) et l'apparition de deux minimums situés respectivement à 1,3 et 1,7 µm et correspondant à des maximums d'absorption[17][18].

Enfin, la transition entre la classe C et la classe A est illustrée sur la figure 6.21.

Ces résultats montrent que les spectres les plus complexes sont observés avec les échantillons de la classe B et que les spectres les plus simples sont obtenus avec les échantillons de la classe A.

## 5.3. Spectres de photoconductivité à T ≃ 110 K et T ≃ 10 K

L'étude des spectres de photoconductivité, aux basses et très basses températures, a pour but de mieux résoudre les structures déjà obtenues aux hautes températures et d'observer, éventuellement, des structures nouvelles. Cette étude s'est limitée aux échantillons des classes B et C pour des raisons expérimentales. En effet, comme on l'a déjà noté (§ 3.1 du chapitre V), les spécimens de la classe A ont une conductivité extrêmement faible aux basses températures ($\sigma < 10^{-14}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$). Même sous éclairement dans le domaine fondamental, la conductivité ne dépasse guère la valeur d'environ $10^{-13}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$.

La méthode de mesure, que nous avons utilisée, permet d'obtenir les spectres de photocourant ou de photoconductivité.

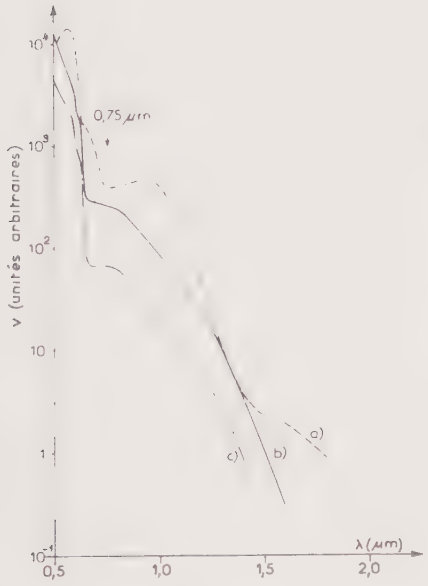



Fig. 6.19 - Modification du spectre du signal photoélectrique à T ≈ 295 K lors du passage de la classe B à la classe A;
a) échantillon initialement de la classe B (B10);
b) et c) spectres obtenus respectivement après un premier et un deuxième recuit.

Fig. 6.20 - Modification du spectre de réponse photoélectrique à T ≈ 295 K lors du passage de la classe A (spectre a) à la classe B (spectre b).

Fig. 6.21 - Modification du spectre de réponse photoélectrique à T ≈ 295 K lors du passage de la classe C (spectre a) à la classe A (spectre b).

Sur la figure 6.22, on représente les spectres de photoconductivité à T ≃ 110 K obtenus avec deux échantillons typiques de la classe B (spectres b1 et b2) et un échantillon typique de la classe C (spectre c1). Ces spectres sont rapportés à un même flux lumineux incident. Par rapport aux spectres observés à T ≃ 295 K (fig. 6.17), on note sur b1 et b2 les modifications suivantes :

a) Les seuils à 0,65 µm (1,9 eV) et à 0,75 µm (1,65 eV) se déplacent légèrement vers les courtes longueurs d'onde. Ils correspondent à deux faibles bandes d'absorption [17] [18].

b) Dans le domaine des grandes longueurs d'onde ($\lambda \gtrsim 1{,}5$ µm), un fond continu de photoconductivité assez intense apparaît, dont le seuil se situe entre 2 et 2,5 µm (0,5 à 0,6 eV).

c) Dans ce fond continu, s'inscrivent des maximums et des minimums de photocourant. En comparant les spectres b1 et b2 aux spectres d'absorption optique représentés sur la figure 6.23 [17] [18], on constate que les deux minimums de photocourant, situés à 1,28 µm (0,97 eV) et 1,64µm (0,76 eV), correspondent à deux bandes d'absorption. Quant au spectre c1, il présente, à environ 0,66 µm (1,87 eV), un minimum de photocourant très prononcé, un épaulement à 0,75 µm (1,65 eV) et un deuxième minimum, situé à 1,28 µm (0,97 eV). Ces structures s'inscrivent dans un fond continu de photoconductivité intense dont le seuil, aux grandes longueurs d'onde, est mal défini.

En calculant le rapport des photocourants mesurés à 2 µm et à 1,28 µm, on trouve que, dans le cas des échantillons de la classe B, il est égal à environ 30, alors que, dans le cas des échantillons de la classe C, il ne dépasse pas la valeur d'environ 2,5.

Par ailleurs, dans toute la région spectrale comprise entre 0,6 et 2,5 µm, le photocourant $I_C$ mesuré avec les échantillons de la classe C reste toujours beaucoup plus fort que celui $I_B$ mesuré avec les échantillons de la classe B. On note, en particulier, qu'autour de $\lambda \simeq 2$ µm, le rapport $\frac{I_B}{I_C} \simeq 40$.

Lorsqu'on abaisse la température jusqu'à T ≃ 10 K, les minimums de photocourant situés à 0,66 µm, 1,28 µm et 1,64 µm apparaissent plus nettement qu'à T ≃ 110 K. Toutefois, comme le montre le spectre (c) porté sur la figure 6.24, la température ne semble pas avoir d'influence sur la position des minimums situés à 1,28 µm et 1,64 µm. Au contraire, l'abaissement de la température fait apparaître des seuils de photocourant aux longueurs d'onde suivantes : 1,04 µm (1,19 eV), 1,12 µm (1,11 eV), 1,18 µm (1,05 eV) et 1,4 µm (0,9 eV). Ces seuils semblent correspondre aux bandes d'absorption observées à 1 µm, 1,10 µm, 1,19 µm et 1,37 µm[17][18].

Sur la même figure, on montre en détail la structure du spectre de photoconductivité entre 0,58 et 0,70 µm. En plus des deux bords rouges bien connus[9][10], on note la présence d'un épaulement à 0,64 µm (1,94 eV) et un seuil à 0,68 µm (1,82 eV).

## 5.4. Evolution des minimums de photocourant avec la température

En comparant les structures des spectres de photoconductivité portés notamment sur les figures 6.11 et 6.24, on remarque que l'épaulement observé à 0,7 µm pour T = 431 K semble se déplacer vers les courtes longueurs d'onde lorsque T décroît. En particulier, pour T = 10 K, cet épaulement est situé à 0,64 µm. Dans le cas des échantillons de la classe C (fig. 6.12 et 6.22c), il se transforme en minimum pour T ≃ 110 K.

D'autre part, les minimums de photocourant, observés à 1,28 µm et 1,64 µm (fig. 6.24b et c), aux basses et très basses températures, disparaissent complètement à T ≃ 295 K. Cette disparition a cependant lieu en même temps qu'une diminution considérable du fond continu de la photoconductivité extrinsèque (fig. 6.24 a). Avec les échantillons de la classe B, qui présentent à T ≃ 295 K un fond continu suffisamment intense pour être détecté (fig. 6.20 b), ces deux minimums sont encore observés, mais ils sont alors beaucoup moins nets qu'aux basses températures.

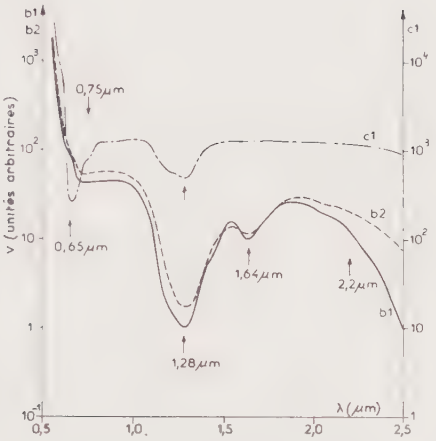



Fig. 6.22 - Spectres de photoconductivité à T = 110 K, obtenus avec deux échantillons de la classe B (spectres b1 et b2) et un échantillon de la classe C (spectre c1).

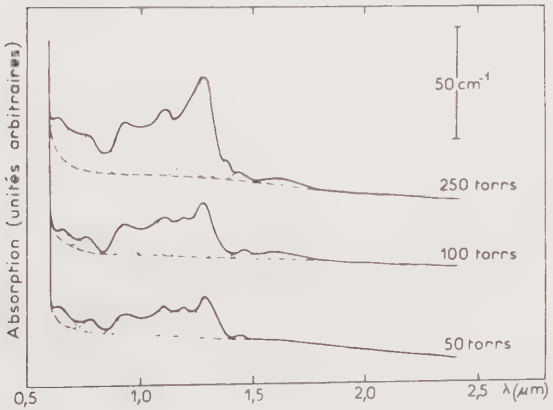



Fig. 6.23 - Spectres d'absorption à T = 77 K, obtenus avec des échantillons de la classe B recuits sous différentes pressions d'oxygène, d'après Prévot[18].

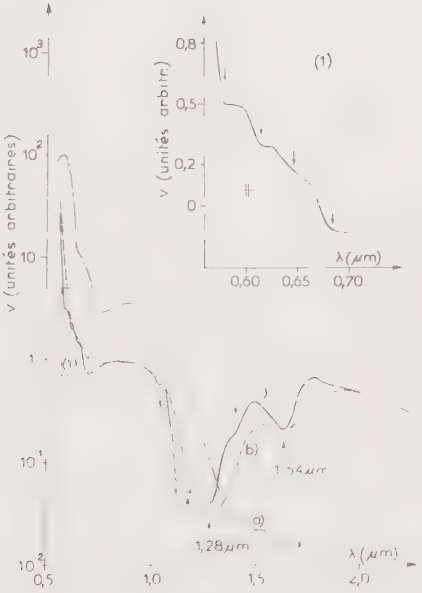



Fig. 6.24 - Spectres de réponse photoélectrique, obtenus avec un échantillon de la classe B à T = 295 K (spectre a), T = 110 K (spectre b) et T = 10 K (spectre c).
(1) distribution spectrale à T = 10 K pour λ = 0,58 à 0,70 μm.

Pour des températures supérieures à 295 K, le fond continu de photoconductivité diminue considérablement et rend ainsi très délicate toute étude de l'évolution de ces minimums.

Dans le cas des échantillons de la classe C, les deux minimums observés aux basses températures, à 0,66 et 1,28 µm, se comportent différemment à T ≃ 295 K. En effet, alors que le minimum situé à 1,28 µm semble persister à cette température, celui qui est situé à 0,66 µm se transforme en un épaulement (fig. 6.18). Cet épaulement persiste pour des températures supérieures à 295 K.

## 5.5. Mesure du déphasage entre la lumière incidente et la réponse photoélectrique

Nous avons indiqué, au chapitre IV, que l'utilisation de la technique de détection synchrone permettait de mesurer le déphasage $\Delta\phi$ entre le signal de référence et la réponse photoélectrique des échantillons étudiés.

Les résultats des mesures effectuées à 295 K avec des échantillons des trois classes A, B et C sont illustrés sur la figure 6.25. Le déphasage a été étudié en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. On remarque que, quelle que soit la classe de l'échantillon, le déphasage dans le domaine fondamental est du même ordre de grandeur que celui mesuré dans la région des grandes longueurs d'onde ($\lambda \gtrsim 1{,}6$ µm).

Entre 0,6 et 0,65 µm, on note une augmentation considérable de $\Delta\phi$. Le déphasage passe alors par un maximum qui se situe à 0,65 - 0,7 µm pour les échantillons des classes B et C et à 1 µm pour les échantillons de la classe A. La durée de vie $\tau$ de la photoconductivité est reliée à $\Delta\phi$ par la relation $\Delta\phi = \mathrm{Arctg}\,(2\pi f\tau)$, où f est la fréquence de modulation de la lumière (cf. § 5.2 du chapitre IV). Utilisant une fréquence f = 11 Hz, on trouve dans le domaine fondamental $\tau \simeq 10^{-3}$ sec. C'est une valeur relativement élevée.

## 5.6. Analyse critique des résultats

### 5.6.1. Reproductibilité des spectres de photoconductivité

La reproductibilité des spectres n'est pas satisfaisante dans les deux cas suivants :

a) Lorsque les spécimens n'ont pas subi de recuit après l'oxydation; la figure 6.26 montre deux spectres de photocourant, obtenus à T ≃ 295 K, avec deux échantillons oxydés pendant des durées identiques, dans les mêmes conditions de température et de pression, mais non recuits. Il apparaît clairement que ces deux spectres, quoique présentant les mêmes seuils à 0,65 et 0,75 µm, diffèrent considérablement dans la région des grandes longueurs d'onde ($\lambda \gtrsim 1{,}3$ µm).

b) Lorsque des échantillons, provenant d'origines différentes, n'ont pas subi de recuit suffisamment prolongé. La figure 6.27 montre deux spectres obtenus avec les échantillons B13 et B34 provenant de différentes origines et ayant subi des recuits de durées différentes, à la même température (T = 1100°C) et sous la même pression d'oxygène ($p_{O_2}$ = 100 Torrs). Le spécimen B13 est obtenu par oxydation d'une lame de cuivre, suivie d'un recuit pendant 96 heures. Quant à B34, il provient d'une lame de CuO recuite pendant 20 heures seulement. Les deux spectres ont des structures différentes, tant dans la région de $\lambda \simeq 0{,}9$ µm que dans celle de $\lambda \simeq 2$ µm. Dans les deux cas a) et b), un recuit suffisamment prolongé permet d'obtenir des résultats reproductibles.

### 5.6.2. Photosensibilité en fonction de la pression d'oxygène pendant le recuit

Pour donner une idée de la photosensibilité $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o}$ ($\Delta\sigma$ = photoconductivité; $\sigma_o$ = conductivité à l'obscurité), on porte sur le tableau 6.6 le rapport $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o}$ pour dix échantillons de la classe B et pour différentes longueurs d'onde de la lumière incidente. Ce rapport est réduit à un même flux d'énergie égal à environ 50 µW/cm$^2$ : ce qui correspond, pour $\lambda = 0{,}6$ µm, à une densité de photons de l'ordre de

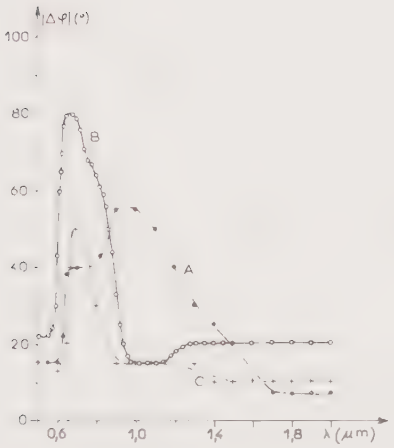



Fig. 6.25 - Spectres du déphasage, à T = 295 K, entre le signal de référence et la réponse photoélectrique pour les échantillons de la classe A (spectre A), de la classe B(spectre B) et de la classe C (spectre C).

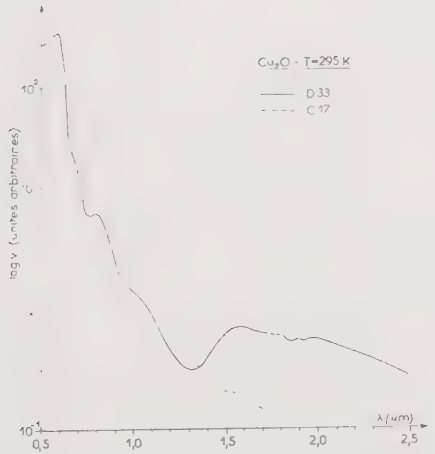



Fig. 6.26 - Spectres de la réponse photoélectrique à T = 295 K pour deux échantillons de $Cu_2O$ non recuits.

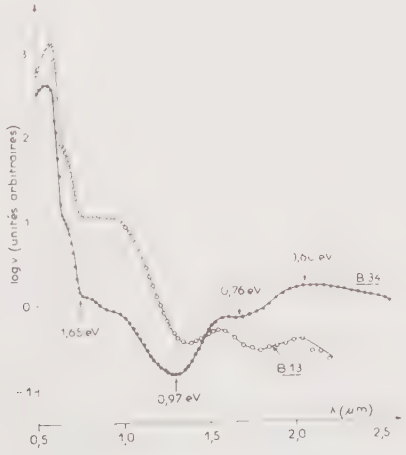



Fig. 6.27 - Spectres de la réponse photoélectrique à T = 295 K pour deux échantillons recuits pendant des durées différentes.

| Echantillons \ λ (µm) | 0,60 | 0,75 | 0,95 | 1,30 | 1,50 | 2,00 | $P_{O_2}$ lors du recuit (Torrs) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B 8 | $1,2x10^{-3}$ | $1,46x10^{-5}$ | $7,8x10^{-6}$ | $1,02x10^{-6}$ | $7,7x10^{-7}$ | $3,6x10^{-7}$ | 200 |
| B 10 | $5,4x10^{-3}$ | $1,0x10^{-4}$ | $1,1x10^{-4}$ | $2,5x10^{-6}$ | $6,3x10^{-7}$ | $<7,5x10^{-7}$ | 300 |
| B 12 | $2,1x10^{-3}$ | $3x10^{-5}$ | $1,8x10^{-5}$ | $2x10^{-6}$ | $6,8x10^{-7}$ | $1,9x10^{-7}$ | 5 |
| B 13 | $2,7x10^{-3}$ | $2,7x10^{-5}$ | $2,3x10^{-5}$ | $1,05x10^{-6}$ | $6,1x10^{-7}$ | $7,8x10^{-7}$ | 100 |
| B 14 | $5,5x10^{-3}$ | $1,8x10^{-4}$ | $2,1x10^{-4}$ | $5,5x10^{-6}$ | $1,3x10^{-6}$ | $<1,2x10^{-6}$ | 175 |
| B 23 | $4,7x10^{-3}$ | $5,6x10^{-5}$ | $5,2x10^{-5}$ | $1,1x10^{-6}$ | $1,25x10^{-6}$ | $<2,1x10^{-6}$ | 50 |
| B 24 | $5,8x10^{-4}$ | $1,1x10^{-4}$ | $2,8x10^{-5}$ | $1,8x10^{-6}$ | $1,7x10^{-6}$ | $9,8x10^{-7}$ | 5 |
| B 25 | $2,2x10^{-3}$ | $3,2x10^{-6}$ | $1,0x10^{-6}$ | $2,3x10^{-7}$ | $6,3x10^{-7}$ | $1,1x10^{-6}$ | 1 |
| B 33 | $3x10^{-4}$ | $8,7x10^{-6}$ | $2,1x10^{-6}$ | $3,8x10^{-7}$ | $7,8x10^{-7}$ | $6,6x10^{-7}$ | 5 |
| B 34 | $2,8x10^{-4}$ | $1,4x10^{-6}$ | $8,2x10^{-7}$ | $1,5x10^{-7}$ | $4,7x10^{-7}$ | $1,5x10^{-6}$ | 100 |

Tableau 6.6

Photosensibilité $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o}$ mesurée à T ~ 295 K pour dix échantillons de la classe B et rapportée pour un flux incident d'environ 50 $\mu W/cm^2$.

$10^{14}$ ph./cm$^2$/sec. On remarque qu'aucune loi simple n'existe entre la pression d'oxygène pendant le recuit et la photosensibilité. Cependant, on peut noter que la photosensibilité dans le domaine fondamental ($\lambda \simeq 0,6$ µm) est de $10^2$ à $10^4$ fois plus élevée que celle dans la région de $\lambda \simeq 2$ µm.

## D - RECAPITULATION DES PROPRIETES PHOTOELECTRIQUES

Les propriétés photoélectriques des trois classes A, B et C d'échantillons de $Cu_2O$ ont été étudiées. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 6.7.

Sur les échantillons de la classe A, on n'observe généralement pas d'effet de photomémoire. Dans toute la région spectrale où la photoconductivité a été étudiée, on note une très faible photosensibilité. Plus précisément, aucun photocourant n'est détecté pour des longueurs d'onde $\lambda \gtrsim 1,6$ µm ($\hbar\omega \lesssim 0,8$ eV). Les spectres de photoconductivité, mesurés à la température ordinaire, présentent deux seuils situés à 0,65 µm (≃ 1,9 eV) et 0,9 µm (≃ 1,4 eV).

Sur les échantillons de la classe B, on observe un effet de photomémoire. Cet effet est provoqué par une augmentation considérable de la concentration des trous libres et par un léger accroissement de la mobilité de Hall. Aux basses températures, il est à l'origine de l'augmentation de la photoconductivité extrinsèque, notamment dans la région de $\lambda \simeq 2$ à 2,2 µm (≃ 0,6 à 0,55 eV).

La photosensibilité de ces échantillons varie avec la pression d'oxygène pendant le recuit. Cette variation ne peut être décrite par aucune loi simple. Toutefois, dans la région des grandes longueurs d'onde ($\lambda \simeq 2$ µm), la photosensibilité est généralement $10^2$ à $10^4$ fois plus faible que dans la région fondamentale. Elle semble diminuer lorsque la pression d'oxygène diminue.

Les spectres de photoconductivité, obtenus avec ces échantillons, ont une structure complexe. Dans la région intrinsèque, ils sont analogues aux spectres d'absorption d'échantillons fortement perturbés par des champs électriques

externes. Dans la région extrinsèque, on observe à T ≃ 295 K, en plus des seuils obtenus avec les échantillons de la classe A, deux autres seuils situés à 0,75 µm (∿ 1,65 eV) et 1,35 µm (∿ 0,9 eV). Lorsqu'on porte la température à T ≃ 10 K, quatre autres structures sont observées aux longueurs d'onde suivantes : λ = 1,04 µm, 1,12 µm, 1,18 µm et 1,4 µm. De plus, deux minimums de photocourant très prononcés, situés à 1,28 µm (0,97 eV) et 1,64 µm (0,76 eV) sont observés. Leurs positions respectives ne varient pas avec la température.

A ces spectres de photoconductivité extrinsèque, correspondent des spectres d'absorption aussi complexes : pas moins de 11 bandes d'absorption sont observées [17] [18].

Sur les échantillons de la classe C, on n'observe pas d'effet de photomémoire. Ces échantillons sont les plus photosensibles. Les spectres de photoconductivité sont moins complexes que ceux de la classe B.

A T ≃ 295 K, ils présentent deux seuils situés à 0,65 et 0,75 µm, ainsi qu'une large bande de photocourant dans la région des grandes longueurs d'onde (λ ≃ 2 µm). Aux basses températures, deux minimums de photocourant sont observés à 0,66 µm et 1,28 µm. Le premier se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température croît; le deuxième se comporte comme le minimum observé avec les échantillons de la classe B.

Le passage d'une classe d'échantillon à une autre a été réalisé. Il montre qu'on peut observer les différents types de spectres avec le même échantillon.

| Classe | Effet de photomémoire | Photosensibilité $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o}$ pour $\lambda>1,6$ µm | Spectres de photoconductivité |
|---|---|---|---|
| A | non observé | $< 10^{-7}$ | Deux seuils de photoconductivité |
| B | observé $\frac{\Delta\sigma^*}{\sigma_o^*} = 2$ à 40 | $\sim 10^{-7}$ à $\sim 2\times10^{-6}$ | Structure très complexe (1) |
| C | non observé | $\sim 10^{-5}$ | Structure très complexe (1) |

Tableau 6.7

Résumé des propriétés photoélectriques des trois classes A, B et C d'échantillons de $Cu_2O$.

$\frac{\Delta\sigma^*}{\sigma_o^*}$ = rapport définissant l'amplitude de l'effet de photomémoire

$\Delta\sigma^*$ = augmentation permanente de la conductance;

$\sigma_o^*$ = conductance initiale.

$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_o}$ = photosensibilité; $\Delta\sigma$ = photoconductivité;

$\sigma_o$ = conductivité à l'obscurité.

(1) Ces structures sont portées en détail sur le tableau 7.1.

# CHAPITRE VII

## DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans ce chapitre, nous présentons la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux que nous avons obtenus.

Nous discutons, d'abord, les propriétés électriques des échantillons des trois classes A, B et C, en vue d'évaluer leurs degrés de compensation respectifs. Nous comparons, ensuite, les spectres de photoconductivité extrinsèque, d'absorption optique[1-4] et de luminescence[5-7]. Après une discussion consacrée à l'allure générale des spectres de photoconductivité, nous proposons un schéma des niveaux d'énergie qui nous permet de décrire les propriétés, aussi bien photoélectriques qu'optiques de $Cu_2O$, ainsi que l'effet de photomémoire. Puis, nous discutons la nature des niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite, compte tenu des travaux sur les défauts de stoechiométrie[5][8] et sur les complexes à trois ou quatre corps[9-11]; nous donnons une évaluation de la densité des défauts qui sont à l'origine de la photoconductivité extrinsèque. Enfin, nous présentons une interprétation des structures fines observées aux basses températures dans les spectres de photoconductivité intrinsèque des échantillons de la classe B.

### 1. EVALUATION DES DEGRES DE COMPENSATION

Nous avons indiqué (§ 3, chap. V) que le recuit et le mode de refroidissement étaient à l'origine de la variation considérable de la conductivité, de l'énergie d'activation et de la mobilité de Hall. De plus, les mesures d'effet Hall ont

montré que, quelle que soit la classe des échantillons, la conductivité était de type p. Il en résulte que, si l'on désigne par $\sum_i N_{Ai}$ la densité totale des centres de nature acceptrice et par $\sum_j N_{Dj}$ celle des centres de nature donatrice, le rapport

$$\gamma = \sum_j N_{Dj} / \sum_i N_{Ai} < 1 \qquad 7.1$$

L'équilibre thermodynamique entre les phases vapeur et solide d'un composé $M_2X$ entraîne l'existence de centres aussi bien donneurs qu'accepteurs.

Pour simplifier la discussion du degré de compensation, nous admettrons la présence d'un niveau accepteur de densité $N_A$ et d'un niveau donneur de densité $N_D$. Dans cette hypothèse, la conductivité $\sigma$ est donnée par la relation[12] :

$$\sigma = \sigma_o \exp \left| - \frac{E_{act}}{k_o T} \right| \qquad 7.2$$

où

$$\sigma_o = e\, \mu_p \cdot \left(\frac{N_v}{2}\right) \cdot \left(\frac{N_A}{N_D} - 1\right) \qquad 7.3$$

$N_v$ = densité effective d'états dans la bande de valence, donnée par l'expression (5.7) du chapitre V;

$\mu_p$ = mobilité des trous;

$E_{act}$ = énergie d'activation déterminée expérimentalement.

Considérant les valeurs mesurées des conductivités (chapitre V), nous constatons que le passage de la classe A vers la classe B, puis la classe C, se traduit par une diminution du facteur $\sigma_o$.

Par exemple, la valeur $\sigma_o^a$ pour l'échantillon $M_1$ de la classe A (fig. 5.5) est environ égale à 40; pour l'échantillon B39 de la classe B, on trouve $\sigma_o^b \simeq 0{,}2$. Il en résulte :

$$\sigma_o^a / \sigma_o^b \simeq 200 \qquad 7.4$$

Compte tenu de la relation (7.3), la diminution de $\sigma_o$ serait due à la diminution du facteur $\left(\frac{N_A}{N_D} - 1\right)$.

Le recuit sous un vide poussé, qui nous a permis d'obtenir les échantillons de la classe A, aurait pour effet d'augmenter le facteur $(\frac{N_A}{N_D} - 1)$ et, par conséquent, de diminuer le rapport de compensation. Cette hypothèse, qui a été admise par Weichman et al.[13], ne semble pas justifiée. En effet, elle attribue la diminution considérable de la conductivité des échantillons de la classe A par rapport à celle des spécimens des classes B et C, à une augmentation de la densité des accepteurs aux dépens de celle des donneurs : ce qui, dans un semiconducteur de type p, constituerait un paradoxe. En outre, d'après cette hypothèse, la conductivité dépendrait d'un seul niveau accepteur de profondeur $(E_A-E_V)$ et l'énergie d'activation $E_{act}$ mesurée ne peut varier qu'entre les valeurs $(E_A-E_V)$ et $\frac{1}{2}(E_A-E_V)$[12] : ce qui constitue une contradiction avec les données expérimentales d'après lesquelles cette énergie peut varier entre $\sim$ 0,06 et $\sim$ 1,3 eV. Enfin, cette hypothèse est fondée sur des résultats théoriques valables uniquement pour la conductivité extrinsèque due à l'ionisation thermique de centres peu profonds, c'est-à-dire d'énergie $(E_A-E_V)$ inférieure à la moitié de la largeur de la bande interdite.

C'est pourquoi, pour déterminer le sens de variation du degré de compensation des échantillons, nous allons nous référer aux résultats théoriques et expérimentaux bien connus sur les semiconducteurs[12].

Lorsqu'un semiconducteur, par exemple de type p, est dopé par une impureté donatrice, on note une diminution considérable de sa conductivité. Cette diminution est due aux effets de compensation s'établissant dans le cristal. Les électrons liés aux donneurs retombent dans les niveaux d'énergie les plus bas, c'est-à-dire dans le niveau accepteur. Il en résulte que la densité des accepteurs vides, qui peuvent recevoir des électrons de la bande de valence, diminue considérablement, entraînant ainsi une diminution de la conductivité. La densité des centres chargés (accepteurs pleins et donneurs vides d'électrons) se trouve augmentée, ce qui a pour effet d'augmenter la section efficace de diffusion des porteurs majoritaires

provoquant ainsi une diminution de leur mobilité et de leur durée de vie, et par conséquent, une décroissance de la photosensibilité.

En prenant en considération ces effets (diminution de la conductivité, de la photoconductivité et de la mobilité lors de l'augmentation de la compensation) et en les comparant aux résultats expérimentaux, on peut admettre que, dans le cas des échantillons de la classe A, le rapport $\gamma_A = \frac{N_D}{N_A}$ est très peu différent de l'unité. Dans le cas des échantillons de la classe B, le rapport $\gamma_B$ est inférieur à $\gamma_A$; il diminue lorsque la pression d'oxygène durant le recuit augmente. Enfin, dans le cas des échantillons de la classe C, on peut admettre que $\gamma_C < \gamma_B$ et même $\gamma_C << 1$.

L'évaluation numérique du rapport $\gamma_A$ se heurte à une difficulté : la nature de la conductivité mesurée. En effet, l'énergie d'activation obtenue est environ égale à la moitié de la largeur de la bande interdite. On pourrait alors être tenté de considérer la conductivité comme intrinsèque. Toutefois, d'après les résultats théoriques du chapitre I, il est très rare d'obtenir des cristaux parfaitement exempts de défauts. Il en résulte que la conductivité mesurée est certainement composée de contributions intrinsèque et extrinsèque, ce qui rend aléatoire toute évaluation de $\gamma_A$.

Au contraire, l'évaluation des rapports $\gamma_B$ et $\gamma_C$ ne rencontre pas ces difficultés. Les énergies d'activation sont inférieures à 1 eV. En prenant pour les échantillons de la classe B une mobilité d'environ 50 $cm^2/V.sec.$ et une profondeur des niveaux accepteurs d'environ 0,45 eV, on trouve pour $\gamma_B$ les valeurs portées sur la fig. 7.1, en fonction de la pression d'oxygène durant le recuit. On note que les points expérimentaux se placent approximativement sur une droite de pente égale à $(-\frac{2}{3})$. Il en résulte que $\gamma_B \propto (p_{O_2})^{-2/3}$ où $p_{O_2}$ désigne la pression d'oxygène pendant le recuit.

Une loi de variation inverse a été trouvée par Prévot et al.[2][4] pour l'intensité d'oscillateur de la bande d'absorption la plus intense du spectre, située à 0,97 eV.

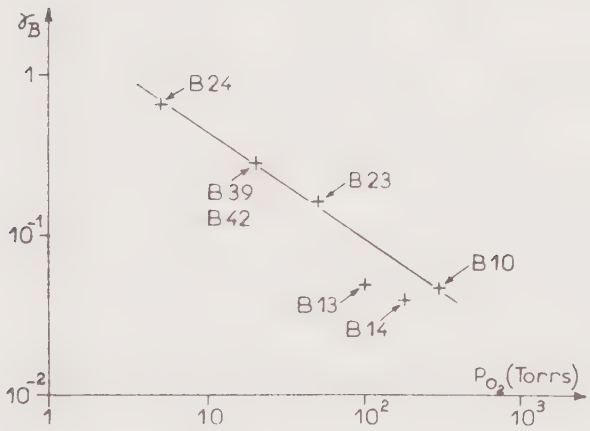



Fig. 7.1. - Variation du rapport de compensation $\gamma_B = N_D/N_A$ en fonction de la pression partielle du recuit des échantillons de la classe B.

On constate que, dans les échantillons de la classe B, le rapport $\gamma_B = \frac{N_D}{N_A}$ est inversement proportionnel à l'intensité d'oscillateur de la bande d'absorption observée à 0,97 eV.

Enfin, pour $\gamma_C$, on trouve des valeurs de l'ordre de $10^{-2}$ à $10^{-3}$.

## 2. COMPARAISON DES SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE, D'ABSORPTION ET DE LUMINESCENCE DANS LE PROCHE INFRAROUGE

L'étude des spectres d'absorption[2][4] sur des échantillons analogues à ceux de la classe B a mis en évidence (fig. 6.23) la présence d'un grand nombre de bandes dont les plus intenses sont situées aux énergies suivantes : 1,91 eV, 1,63 eV, 1,41 eV, 1,31 eV, 0,97 eV et 0,76 eV. Ces bandes sont d'autant plus intenses que la pression d'oxygène pendant le recuit est élevée. Elles ont également été observées[4] avec des échantillons ayant subi le bombardement de particules $He^+$.

D'autre part, les études de luminescence ont permis[5-7] d'observer à T = 20 K deux bandes d'émission situées à 1,35 et 1,24 eV, avec des échantillons analogues à ceux de la classe B. Avec des spécimens équivalents à ceux de la classe A, certains auteurs[5][6] ont observé deux bandes supplémentaires situées à 1,51 et 1,71 eV.

L'ensemble des résultats est porté sur le tableau 7.1. Dans les colonnes 1 et 2, on indique les positions des différentes structures observées respectivement dans les spectres de photoconductivité des échantillons de la classe B et dans ceux des échantillons de la classe C. La colonne 3 montre les énergies correspondant aux bandes d'absorption obtenues à T = 77 K[2][4]. Enfin, les positions des bandes d'émission, observées à T = 20 K, sont indiquées dans la colonne 4.

La remarque la plus immédiate que l'on peut faire à propos des résultats portés dans le tableau 7.1 est la corrélation étroite des spectres d'absorption et des spectres de photoconductivité. Cette corrélation est normale dans la mesure où la photoconductivité est proportionnelle à la

densité des porteurs créés par les transitions optiques, et que ces dernières déterminent le coefficient d'absorption. Toutefois, dans ce cas, comme l'indique la relation (4.25) du chapitre IV, à toute bande d'absorption devrait correspondre une bande de photoconductivité. Les résultats expérimentaux montrent qu'une telle correspondance n'est pas réalisée. Il faudra donc examiner les mécanismes qui pourraient expliquer, aussi bien la complexité des spectres d'absorption et de photoconductivité, que la forme des réponses spectrales.

## 3. DISCUSSION DE L'ALLURE GENERALE THEORIQUE DES SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE ET COMPARAISON AVEC UN SPECTRE TYPIQUE OBSERVE

D'après les travaux de Moss[14], la distribution spectrale de la photoconductivité ou de l'absorption des semiconducteurs, due à des transitions entre un niveau d'énergie localisé et l'une des bandes permises peut être décrite par la fonction empirique suivante :

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{1+\exp\frac{E_I-\hbar\omega}{k_o T}} \qquad 7.5$$

où $E_I$ est l'énergie d'ionisation des centres d'impuretés ou des défauts, $\hbar\omega$ le quantum lumineux incident et $k_o$ la constante de Boltzmann.

A des températures suffisamment basses ($k_o T << E_I$), la fonction $f(\hbar\omega)$ tend vers zéro lorsque $\hbar\omega < E_I$; pour $\hbar\omega = E_I$, $f(\hbar\omega) = \frac{1}{2}$; enfin, pour $\hbar\omega > E_I$, la fonction $f(\hbar\omega)$ varie très lentement avec $\hbar\omega$.

Un grand nombre de résultats expérimentaux, notamment obtenus avec le Germanium[15] et le Diamant[16] ont été correctement décrits par cette fonction. Toutefois, en comparant $f(\hbar\omega)$ avec la fonction de distribution de Fermi-Dirac, on remarque que Moss n'a tenu compte que de la densité des états d'énergie et n'a, par conséquent, pas considéré la

| Réponse photoélectrique | | | | Bandes d'absorption (2-4) | Bandes d'émission (5-7) |
|---|---|---|---|---|---|
| Classe B (T = 10 K) | | Classe C (T = 10 K) | | Classe B (T = 77 K) | T = 20 K |
| 1.9 | St | 1.9 | Min. | 1.91 | |
| 1.8 | Seuil | | | | |
| 1.77 | Palier | | | | 1.71 |
| . | | 1.65 | Seuil | 1.63 | |
| . | | | | 1.41 | 1.51 |
| . | | | | 1.3 | 1.35 |
| . | | | | | 1.24 |
| 1.24 | | | | | |
| 1.19 | Seuil | | | | |
| 1.11 | Seuil | | | 1.12 | |
| 1.05 | Seuil | 1.03 | Seuil | | |
| 0.97 | Min. | 0.97 | Min. | 0.97 | |
| 0.9 | Seuil | | | 0.89 | |
| 0.76 | Min. | | | 0.76 | |
| 0.7 | Max. | | | | |
| 0.6 | Seuil | 0.6 | Seuil | | |
| . | | . | | | |
| . | | . | | | |
| . | | . | | | |
| 0.5 | | 0.5 | | | |
| | | | | 0.366 | |
| | | | | 0.362 | |
| | | | | 0.353 | |

Tableau 7.1

Energies en eV, correspondant aux positions des structures observées dans les spectres de photoconductivité, d'absorption et d'émission. Dans les colonnes correspondant à la réponse photoélectrique, St = structure, Min = minimum, Max = maximum. Les structures les plus intenses sont soulignées.

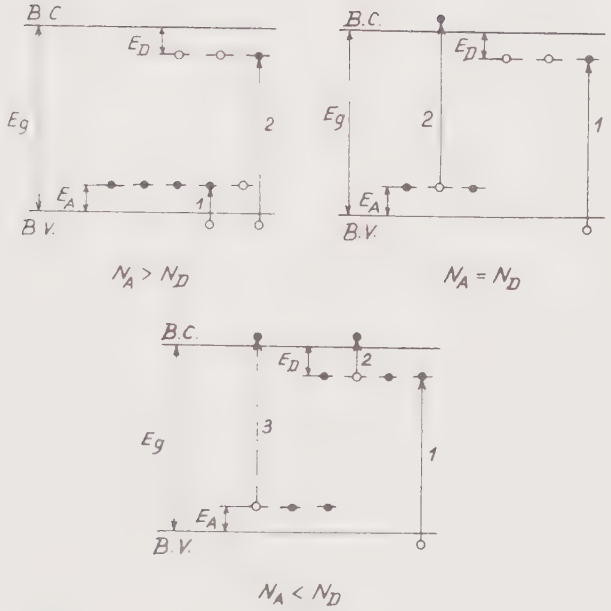



Fig. 7.2 - Transitions optiques possibles donnant lieu à des porteurs libres.

forme de la section efficace de photoionisation $S(\hbar\omega)$. Or, il convient en général de connaître $S(\hbar\omega)$ pour déterminer l'allure générale des spectres de photoconductivité ou d'absorption. Cette connaissance soulève des difficultés théoriques. En effet $S(\hbar\omega)$ dépend fortement de la forme et de la valeur du potentiel perturbateur introduit dans le réseau par un centre d'impureté ou un défaut, dont la détermination nécessite des approximations (cf. chap. II, § 3).

Les différents calculs de $S(\hbar\omega)$ [17-21] montrent la difficulté de déterminer d'une manière générale la forme et la position du seuil de photoconductivité et du bord d'absorption extrinsèques dans les cristaux.

C'est pourquoi, dans la discussion de l'allure générale des spectres, l'utilisation de la fonction empirique (7.5) de Moss est souvent suffisante. Elle a l'avantage de décrire simplement un très grand nombre de résultats expérimentaux.

Dans le cas où il existe un seul niveau localisé $E_A$, dû par exemple à des centres accepteurs de densité $N_A$, la distribution spectrale de la photoconductivité $\Delta\sigma(\hbar\omega)$ provoquée par la photoionisation de ces centres, a une forme très simple, analogue à celle de la fonction de Fermi-Dirac.

Dans le cas où deux niveaux $E_A$ et $E_D$ de densités respectives $N_A$ et $N_D$, sont présents (fig. 7.2), il y a lieu de tenir compte des effets de compensation. Si $N_A > N_D$, les transitions optiques possibles se font entre la bande de valence et les deux niveaux $E_A$ et $E_D$; deux seuils de photoconductivité, situés respectivement aux énergies $E_A$ et $(E_g-E_D)$ doivent être observés ($E_g$ = largeur de la bande interdite et $E_D$ = énergie des centres $N_D$ par rapport à la bande de conduction). Si $N_A = N_D$ (compensation totale), les transitions ont lieu de la bande de valence vers les centres $N_D$ et des centres $N_A$ vers la bande de conduction; deux seuils doivent être observés aux énergies respectives $(E_g-E_D)$ et $(E_g-E_A)$.

Enfin, si $N_A < N_D$, les transitions possibles se font de la bande de valence vers $E_D$ et de $E_D$ et $E_A$ vers la bande de conduction; trois seuils de photocourant devraient

être observés aux énergies respectives $(E_g-E_D)$, $E_D$ et $(E_g-E_A)$.

Utilisant l'expression (7.5), nous avons tracé sur la fig. 7.3 deux seuils de photoconductivité définis à l'aide des paramètres $E_A$ = 0,61 eV, $(E_g-E_D)$ = 1,84 eV et $k_oT$ = 36 meV. Ces seuils correspondraient au cas où $N_A > N_D$. Le premier seuil est représenté par une ligne discontinue; le deuxième seuil, représenté par une ligne continue, débute à $\hbar\omega$ = 1,84 eV.

La comparaison du spectre $\Delta\sigma(\hbar\omega)$ calculé avec le spectre expérimental obtenu à T = 110 K avec un échantillon typique de la classe B montre que des structures très prononcées non prévues par les fonctions de Moss[14], d'Eagles[18] et de Lucovsky[20], sont observées. Plus précisément, même si l'on tient compte de la forme de la section efficace de photoionisation $S(\hbar\omega)$, il n'est pas possible d'expliquer la présence des deux minimums de photoconductivité situés à 0,97 eV et 0,76 eV. L'existence de ces minimums montre que des transitions optiques ont lieu sans création de porteurs libres. Il y a donc formation d'états liés. De tels états peuvent être dus, soit à des complexes à trois ou quatre corps (excitons-impuretés[9-11][22][23]), soit à des transitions vers des états excités d'un centre d'impureté[19], soit à des transitions entre des centres de natures différentes[24][25]. Tous les calculs effectués sur de tels états liés montrent que des raies ou des bandes d'absorption devraient être observées.

Sans entrer dans les détails de ces calculs, on peut admettre, en première approximation, que les bandes d'absorption sont des gaussiennes[26]. En l'absence de toute transition photothermique[27], le spectre de photoconductivité devrait présenter également des creux de forme gaussienne.

En vue de reproduire le spectre expérimental (ronds sur la fig. 7.3), on a superposé, sur le spectre obtenu à partir de l'expression (7.5) deux gaussiennes. Cette superposition a été faite en appliquant la méthode des moindres carrés non linéaire de Marquardt[28], complétée et adaptée aux présentes

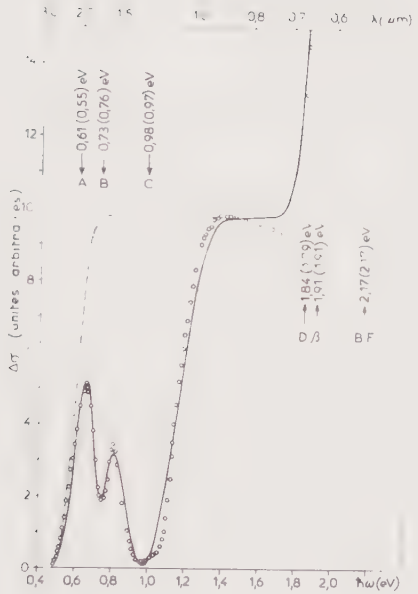



Fig. 7.3 - Comparaison entre les spectres de photoconductivité expérimental (o) et calculé (—) pour un échantillon typique de la classe B. Deux gaussiennes ont été retranchées des seuils de photoconductivité (---). Le bord fondamental (BF), le complexe exciton-accepteur neutre (β) et les niveaux d'énergie A, B, C et D sont indiqués par des flèches. Les valeurs expérimentales sont entre parenthèses.

mesures par Carabatos*. La meilleure corrélation entre le spectre expérimental et le spectre calculé a été obtenue avec deux gaussiennes centrées respectivement à 0,98 et 0,73 eV et de largeurs respectives, à $\frac{1}{e}$ de la hauteur, égales à 0,23 et 0,06 eV.

## 4. ORIGINE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE EXTRINSEQUE. SCHEMA DES NIVEAUX D'ENERGIE

L'étude des spectres de photoconductivité de $Cu_2O$ dans un large domaine de températures, ainsi que celle des spectres d'absorption[2][4] montre que l'épaulement de photoconductivité, observé aux basses températures vers 1,9 eV, correspond à la bande d'absorption située à 1,91 eV et se déplace vers les basses énergies lorsque la température croît. Elle montre également que les autres bandes ont une position indépendante de la température. Cela nous conduit à établir une distinction entre la bande à 1,91 eV et l'ensemble des bandes situées à des énergies plus faibles.

### 4.1. Bande à 1,91 eV

L'existence de cette bande ne semble pas beaucoup dépendre des conditions de recuit et de refroidissement. Elle est toujours observée quel que soit le type d'échantillon. Seule son intensité semble dépendre des conditions d'obtention des spécimens. La proximité du premier bord rouge d'absorption rend difficile le calcul de son intensité.

Par photoconductivité, elle apparaît aux hautes températures (T ≃ 295 K), avec tous les échantillons, comme un épaulement. Au contraire, aux basses et très basses températures (T ≃ 110 K - 10 K), elle apparaît comme un minimum très prononcé avec les spécimens de la classe C et comme un épaulement avec les spécimens de la classe B. Comme nous l'avons

---

* *Nous remercions vivement le Dr. C. Carabatos d'avoir mis à notre disposition le programme de calcul qu'il a mis au point. Nous remercions également MM. B. Prévot et M. Simon d'avoir réalisé les calculs numériques sur ordinateur.*

indiqué, cet épaulement est difficile à séparer du bord fondamental. Il peut être, aussi bien un maximum qu'un creux de photocourant.

D'autre part, les mesures de photocourant effectuées à des températures croissantes montrent que cet épaulement se déplace vers les basses énergies. Ce déplacement est de l'ordre de $5 \times 10^{-4}$ eV/°K, valeur voisine de celle trouvée par Grun et al.[29][30] pour la série excitonique jaune dans $Cu_2O$.

Ces deux caractéristiques (apparition dans tous les échantillons et déplacement analogue à celui de la série excitonique jaune en fonction de la température) montrent que la bande à 1,91 eV constitue une propriété intrinsèque du cristal, perturbée par la présence de centres d'impuretés ou de défauts de stoechiométrie. Cette bande étant très voisine de la raie n = 1 de la série jaune ($\Delta E \simeq 0{,}1$ eV), il est fort probable qu'elle est due à la formation de complexes exciton-défaut.

Dans l'approximation de la masse effective, la stabilité des complexes à trois corps dépend du rapport des masses effectives de l'électron et du trou. Ces complexes existent pour des rapports $\frac{m_e}{m_t} < 1$. Dans $Cu_2O$, ce rapport est voisin de l'unité. De tels complexes ne devraient donc pas être stables. Toutefois, dans le cas des centres profonds, l'approximation de la masse effective ne s'applique généralement pas. Il en résulte que l'existence, dans $Cu_2O$, de complexes à trois corps, suggérée dans la réf.[31] ne peut pas être totalement exclue.

Les complexes à quatre corps sont stables, quelle que soit la valeur du rapport $\frac{m_e}{m_t}$. Compte tenu de ce critère de stabilité, on peut attribuer la bande à 1,91 eV à la formation de complexes à quatre corps. Comme $Cu_2O$ est un semiconducteur de type p, ces complexes seraient des associations d'excitons avec des accepteurs neutres. De telles associations sont analogues aux centres ß dans les halogénures alcalins.

4.2. Bandes de basse énergie

La position de ces bandes est indépendante de la température. L'étude de l'absorption[2][4] montre que, sous les effets du recuit ou du bombardement par des particules $He^+$, ces bandes apparaissent toutes ensemble. Leurs intensités respectives semblent augmenter dans le même rapport. On pourrait donc être tenté de les attribuer à un seul type de défauts, donc à des niveaux d'énergie dus à des centres de même nature. Toutefois, une telle hypothèse se heurte à trois sortes de difficultés.

D'abord, les études de conductivité et d'effet Hall (cf. § 1 de ce chapitre) montrent que deux niveaux au moins sont nécessaires pour expliquer les résultats expérimentaux. Dans certains échantillons, tels que ceux de la classe A dont l'énergie d'activation est très élevée, la présence de trois niveaux à même été suggérée[32].

Ensuite, les positions respectives des bandes d'absorption ne semblent pas obéir à une loi simple. Elles ne semblent pas former une série hydrogénoïde, comme les calculs de Kohn[19] et Bebb et al.[21] le prévoient. Elles ne semblent pas non plus dues à des transitions vers des niveaux excités d'un même centre avec émission ou absorption de phonons, comme c'est le cas pour le diamant[27] ou pour le silicium[33].

Enfin, la correspondance entre les bandes d'absorption les plus intenses (0,97 et 0,76 eV) et les minimums de photoconductivité les plus profonds exclut toute transition optique entre l'une des bandes permises et des niveaux d'énergie dus à un même type de défauts.

Il est donc nécessaire d'admettre l'existence de plusieurs niveaux dus à des types différents de centres. Ces derniers doivent expliquer, sans contradiction, les spectres de photoconductivité, d'absorption et de luminescence, ainsi que les résultats des mesures de conductivité et d'effet de photomémoire.

4.3. Schéma des niveaux proposé

Compte tenu des résultats expérimentaux obtenus sur la photoconductivité, l'absorption[2][4] et la luminescence[5][7] on représente, sur la fig. 7.4, un schéma des niveaux d'énergie dans $Cu_2O$, comportant le niveau n = 1 de la série excitonique jaune, le niveau du complexe β, ainsi que quatre niveaux A, B, C et D. Le niveau A est accepteur; d'après les mesures de conductivité et d'effet Hall, il se situe vers 0,5 eV de la bande de valence; d'après les mesures de photoconductivité (fig. 7.3), il se place à environ 0,6 eV; sur la fig. 7.4, nous le situons à 0,55 eV du sommet de la bande de valence. Les niveaux B et C sont situés respectivement à 0,76 et 0,97 eV du niveau A. Ces valeurs correspondent aux creux de photoconductivité et aux bandes d'absorption observées. Enfin, le niveau D de caractère donneur est placé à 0,38 eV de la bande de conduction.

Sur la fig. 7.4, la transition 1 d'électrons de la bande de valence vers les centres vides du niveau A correspond au seuil de photoconductivité observé à 0,6 - 0,55 eV; les transitions 2 et 3 d'électrons de centres occupés du niveau A vers les centres vides des niveaux B et C correspondent aux creux de photoconductivité observés respectivement à 0,76 et 0,97 eV; la transition 4, reliée à la dissociation des complexes β, correspond à la bande de luminescence observée à 1,35 eV[5-7]; enfin, les transitions 5 à 7 d'électrons des niveaux supérieurs occupés vers des niveaux inférieurs vides semblent correspondre aux bandes de luminescence observées à 1,24, 1,51 et 1,71 eV[5-7]. Toutes ces transitions dépendent essentiellement de la position du niveau de Fermi, c'est-à-dire du degré de compensation et par là-même des conditions d'obtention des échantillons. C'est pourquoi il est nécessaire de discuter la nature de ces niveaux et l'influence du recuit et du mode de refroidissement sur leurs concentrations et leurs degrés d'ionisation respectifs. Dans cette discussion, nous ne tiendrons pas compte des effets négligeables de polarisation sur la position des niveaux, les constantes diélectriques optique et statique de $Cu_2O$ ayant des valeurs voisines[1][34].

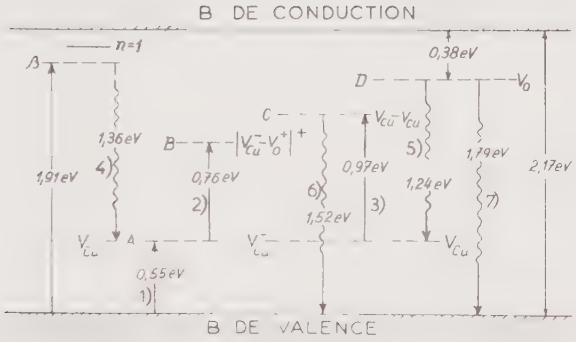



Fig. 7.4 - Schéma des niveaux d'énergie proposé pour $Cu_2O$; n = 1 représente la première raie excitonique de la série jaune; B le complexe exciton-accepteur neutre; A, B, C et D correspondent respectivement aux défauts : $V_{Cu}^-$ ou $V_{Cu}$, $|V_{Cu}^- - V_O^+|^+$, $|V_{Cu} - V_{Cu}|$ et $V_O^+$ ou $V_O$; les flèches dirigées vers le haut correspondent aux structures les plus importantes observées par absorption ou par photoconductivité; celles dirigées vers le bas correspondent aux bandes de luminescence observées.

## 5. NATURE ET POSITIONNEMENT DES NIVEAUX. DISCUSSION DES TRANSITIONS OBSERVEES

Utilisant le modèle de Wagner[35], Bloem[5] a effectué l'étude physico-chimique des différents défauts ponctuels qui peuvent exister dans le réseau de $Cu_2O$. Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, la présence de ces défauts est due aux échanges qui s'établissent aux très hautes températures entre la phase solide et la phase vapeur. En outre, en tenant compte des intéractions entre les différents défauts qui ne manquent pas de se produire lors du refroidissement des échantillons, Bloem a conclu à la présence de quatre types de défauts : des lacunes de cuivre atomique $V_{Cu}$ ou d'ions cuivre $V_{Cu}^-$, des lacunes d'oxygène $V_O$ ou d'ions d'oxygène $V_O^+$ ou $V_O^{++}$, des associations de lacunes $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ ou $|V_{Cu}-V_{Cu}|^-$, et enfin des associations de caractère dipolaire $|V_{Cu}^- - V_O^+|$ ou multipolaire $|V_{Cu}^- - V_O^+|^+$. Les concentrations ainsi que les degrés d'ionisation respectifs de ces défauts dépendent aussi bien du recuit que du mode de refroidissement.

Les défauts, le plus souvent invoqués, pour expliquer les résultats expérimentaux d'études électriques[32] ou photoélectriques[31] ou encore de luminescence[5-7] sont les lacunes $V_{Cu}^-$ et $V_O^+$. Toutefois, ces deux types de défauts ne sont pas suffisants pour expliquer la dispersion des résultats qui atteint, comme nous l'avons vu au début du chapitre V, plusieurs ordres de grandeur dans le cas de la conductivité, ni la grande variété des énergies d'activation observées[5][32][36]. C'est ainsi que Pasterniak et al.[37] ont invoqué la présence d'associations $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ qui se formeraient à T = 420 - 470 K et se dissocieraient à T ≈ 295 K sous l'effet de l'éclairement, pour expliquer l'effet de photomémoire. Comme nous le verrons au paragraphe 7, cette interprétation ne nous semble pas justifiée. Plus récemment, Schwab et al.[2] ainsi que Zielinger et al.[32] ont admis la présence d'associations $|V_O^+-V_{Cu}^-|$ pour expliquer respectivement certains résultats d'absorption et de conductivité. Cependant, aucun auteur n'a,

à notre connaissance, précisé le mécanisme d'intervention de ces types d'associations dans les propriétés extrinsèques de $Cu_2O$.

A partir des mesures de photoconductivité et d'absorption optique[2][4] dans le proche infrarouge, nous avons proposé, sur la fig. 7.4, un schéma de niveaux de $Cu_2O$, avec quatre niveaux d'énergie A, B, C et D. Comme, en outre, quatre types de défauts ont été le plus souvent invoqués, il est naturel de relier ces défauts aux niveaux représentés sur la fig. 7.4.

Dans les échantillons de la classe C, où l'excès d'oxygène par rapport à la composition stoechiométrique est le plus élevé, la densité des lacunes $V_{Cu}^-$ l'emporte largement sur celle des $V_O^+$. Comme la conductivité de $Cu_2O$ est de type p, on attribue le niveau A aux lacunes $V_{Cu}^-$.

Plus la pression d'oxygène de recuit décroît et plus la densité des $V_O^+$ croît. Il en résulte que le passage de la classe C vers la classe B, puis vers la classe A, se traduit par une augmentation de la concentration des $V_O^+$. Ces lacunes ayant un caractère donneur, nous leur faisons correspondre le niveau D.

La présence de fortes densités de $V_{Cu}^-$ et $V_O^+$ favorise la formation d'associations de lacunes $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ et $|V_{Cu}^- - V_O^+|$. Comme, dans les échantillons des classes B et C, la densité des accepteurs (c'est-à-dire des $V_{Cu}^-$) demeure bien supérieure à celle des donneurs (c'est-à-dire des $V_O^+$), il en résulte que $|V_{Cu}-V_{Cu}| > |V_{Cu}^- - V_O^+|$.

L'intensité de la bande d'absorption à 0,97 eV[2][4] étant plus forte que celle de la bande à 0,76 eV et augmentant avec la pression d'oxygène pendant le recuit, nous attribuons le niveau B aux associations $|V_{Cu}-V_O^+|^+$ et le niveau C aux associations $|V_{Cu}-V_{Cu}|$.

D'après cette discussion, et se rappelant que $Cu_2O$ est toujours de type p, on conclut que la position du niveau de Fermi $E_F$ varie entre la bande de valence (cas très peu compensé) et le milieu de la bande interdite, $\frac{E_g}{2}$, (cas très fortement compensé).

Dans la discussion des transitions observées et de leurs relations avec les niveaux d'énergie A, B, C et D, nous ferons intervenir le niveau de Fermi.

## 5.1. Le niveau A

Les transitions optiques dépendent de la position du niveau de Fermi $E_F$ par rapport au niveau A ($E_A$).

Si $E_F < E_A$ (cas des échantillons de la classe C), le niveau A est vide. Les transitions optiques les plus probables se font entre la bande de valence et le niveau A (transition 1 de la fig. 7.4). Cela implique qu'à l'équilibre thermique la majeure partie des centres accepteurs est neutre. Le seuil de photoconductivité situé à environ 0,6 eV est attribué à ce type de transitions. La photoconductivité est de type p.

D'autre part, les centres neutres du niveau A seraient à l'origine de la formation du complexe à quatre corps : exciton associé à une lacune de cuivre neutre $V_{Cu}$, représenté schématiquement par $\ominus\ \oplus\ (\oplus\ \ominus)$, et responsable de la bande d'absorption et du minimum de photoconductivité observés à 1,91 eV.

Si $E_F > E_A$ (cas des échantillons des classes B et A), le niveau A est composé de centres neutres et de centres chargés. En plus des transitions 1 de la fig. 7.4, d'autres transitions peuvent avoir lieu, soit vers la bande de conduction, soit vers les niveaux B, C et D dans des conditions qui seront précisées aux paragraphes suivants. Les transitions vers la bande de conduction doivent donner lieu à un bord d'absorption et un seuil de photoconductivité situés à $\hbar\omega$ = 1,62 eV. Expérimentalement, un seuil de photoconductivité est observé à 1,65 eV. L'intensité de la bande d'absorption et du minimum de photoconductivité observés à 1,91 eV et attribués au niveau β doit diminuer. Expérimentalement, une telle diminution est observée par photoconductivité.

Les transitions du niveau A vers les niveaux B, C et D ne sont possibles que si ces derniers sont vides à l'équilibre thermique. De telles transitions expliquent les bandes d'absorption observées à 0,76, 0,97 et ∿ 1,3 eV[2][4].

Enfin, la bande d'émission à 1,35 eV semble correspondre à des transitions du niveau β du complexe excitonique vers le niveau A. Lors de telles transitions, il y aurait dissociation des complexes avec libération d'excitons.

## 5.2. Le niveau B

Comme nous l'avons indiqué, ce niveau est attribué à des associations $|V_{Cu}^{+}-V_{O}^{-}|$ représentées schématiquement par $\boxed{-}\boxed{+}\,\vdots\,\boxed{+}$. Leur concentration $N_B$ demeure toujours inférieure à $N_A$.

Comme dans le cas du niveau A, les transitions optiques faisant intervenir le niveau B dépendent de la position du niveau de Fermi $E_F$. Toutefois, comme $Cu_2O$ demeure toujours de type p, $E_F$ vérifie toujours l'inégalité $E_F < E_B$.

Il en résulte que le niveau B est plutôt vide. Dans ce cas, en plus des transitions qui ont lieu à partir du niveau A et qui sont à l'origine du minimum de photoconductivité observé à 0,76 eV, d'autres transitions à partir de la bande de valence sont possibles. A ces dernières, doit correspondre un seuil de photoconductivité situé à 1,31 eV, d'autant plus intense que la concentration des centres chargés $V_{Cu}^{-}$ est plus élevée. Expérimentalement, un tel seuil est observé à $\hbar\omega \sim 1{,}3$ eV seulement avec les échantillons de la classe A, ce qui confirme le caractère très fortement compensé de ces derniers.

## 5.3. Le niveau C

Comme il a été indiqué, le niveau C est attribué à des associations $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ dont la configuration serait schématisée par $\begin{matrix}\boxed{-}\,\boxed{-}\\ \oplus\,\oplus\end{matrix}$. Il en résulte que leur densité $N_C$ est inférieure à $N_A$ et doit augmenter avec la pression d'oxygène pendant le recuit. Dans les échantillons des classes B et C, elle doit être supérieure à $N_B = |V_{Cu}^{+}-V_{O}^{+}|$.

Pour les raisons invoquées au paragraphe précédent

(5.2), le niveau C demeure vide, ($E_F < E_C$). Les transitions optiques les plus probables se font alors à partir du niveau A ou de la bande de valence. Au premier cas correspond le minimum de photoconductivité observé à 0,97 eV. Au deuxième cas, doit correspondre un seuil de photoconductivité situé à 1,52 eV. Expérimentalement, un tel seuil est observé entre 1,35 et 1,52 eV seulement avec les échantillons de la classe B qui ont été recuits sous des pressions d'oxygène de l'ordre de 5 à 20 Torrs. Pour les autres échantillons, on observe dans cette région spectrale un large palier de photoconductivité.

La bande d'émission observée[5][6] à 1,51 eV semble correspondre à des transitions du niveau C vers la bande de valence. On peut admettre qu'un électron libre est piégé par le niveau C avant de retomber dans la bande de valence.

## 5.4. Le niveau D

Le niveau D est attribué à des lacunes $V_O^+$ représentées schématiquement par $\boxed{+ \ominus +}$ . Sa position a été déterminée par la bande d'émission observée à 1,24 eV[5-7], en admettant que la transition s'effectue du niveau D vers le niveau A. Sa densité demeure telle que $N_B < N_D < N_A$. Comme $E_F < E_D$, le niveau D est vide à l'équilibre thermique : les centres sont dans l'état $V_O^+$ chargé.

Par absorption, les transitions les plus probables se font à partir de la bande de valence et du niveau A. Le seuil de photoconductivité observé avec certains échantillons de la classe A à environ 1,8 eV et la bande d'absorption observée à 1,3 eV avec les échantillons de la classe B semblent reliés à ces deux types de transition.

D'après ce schéma, la bande d'émission observée[5][6] à 1,71 eV semble correspondre à des transitions du niveau D vers la bande de valence.

Les deux mécanismes d'émission invoqués à partir du niveau D font intervenir les électrons capturés par les centres $V_O^+$.

## 6. DENSITE DES DEFAUTS

Comme nous l'avons indiqué au paragraphe 1 de ce chapitre (fig. 7.1), le degré de compensation des échantillons est d'autant plus faible que la pression d'oxygène pendant le recuit est plus élevée. De plus, compte tenu des résultats décrits au chapitre I, paragraphe 5, il existe une relation entre les défauts de stoechiométrie de différentes natures (relation 1.21). En particulier, l'incorporation de défauts à caractère donneur, tels que les $V_O^+$ dans un cristal, s'accompagne d'une diminution de la densité des défauts à caractère accepteur, tels que $V_{Cu}^-$. Il en résulte que le recuit a pour effet de faire varier simultanément le degré de compensation et les concentrations respectives des donneurs et des accepteurs.

### 6.1. Evaluation de la densité des défauts à partir des calculs de Bloem[5]

Les calculs de Bloem permettent d'évaluer les concentrations des lacunes $V_{Cu}^-$ (niveau A) et $V_O^+$ (niveau D) correspondant à des températures suffisamment élevées pour qu'il y ait à tout instant équilibre entre les phases solide et vapeur. C'est ainsi qu'à T ≈ 1270 K et pour des pressions partielles d'oxygène $p_{O_2} > 100$ Torrs, Bloem trouve pour $V_{Cu}^-$ et $V_O^+$ les concentrations respectives $N_A \simeq 10^{19}$ cm$^{-3}$ et $N_D \simeq 10^{17}$ cm$^{-3}$; pour $p_{O_2} \simeq 1$ Torr, il trouve $N_A \simeq 3\times10^{18}$ cm$^{-3}$ et $N_D \simeq 5\times10^{17}$ cm$^{-3}$; enfin, pour $p_{O_2} < 10^{-2}$ Torr, il trouve $N_A = N_D = 2\times10^{18}$ cm$^{-3}$. Ces concentrations sont d'autant plus faibles que la température de l'équilibre thermodynamique est plus basse. A titre d'exemple, pour T ~ 970 K, les concentrations $N_A$ et $N_D$ sont environ 10 fois plus faibles qu'à T ≈ 1270 K.

Si l'équilibre, établi aux très hautes températures, est complètement gelé (par exemple, par un refroidissement instantané), les concentrations $N_A$ et $N_D$ ne doivent subir aucune variation, car aucune réaction avec le milieu environnant n'a lieu. Toutefois, dans la pratique, il est extrêmement difficile de réaliser un refroidissement instantané. C'est

pourquoi, on admet généralement l'apparition de phénomènes de réarrangement interne des défauts à plus ou moins grande distance. Les associations de types $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ ou $|V_{Cu}^{-}-V_{O}^{+}|$ tendent à réduire les concentrations des lacunes $V_{Cu}^{-}$ et $V_{O}^{+}$. On peut admettre, néanmoins, que la concentration totale des défauts demeure constante et égale à celle réalisée aux très hautes températures. En prenant comme condition initiale l'équilibre réalisé à T ≃ 1270 K, sous des pressions $p_{O_2} > 100$ Torrs, on trouve une concentration totale $|V_{Cu}^{-}| + |V_{O}^{+}| + |V_{Cu}-V_{Cu}| + |V_{Cu}^{-}-V_{O}^{+}| \simeq 10^{19}\ cm^{-3}$.

La détermination précise de $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ et $|V_{Cu}^{-}-V_{O}^{+}|$ se heurte à des difficultés. En effet, elle nécessite la connaissance, à chaque température, de la vitesse de réaction du cristal avec l'atmosphère et du taux de réarrangement interne du cristal. Ces deux paramètres ne sont pas connus avec une précision satisfaisante.

## 6.2. Evaluation de la concentration des défauts pour les échantillons de la classe A

Si l'on admet que la diffusion des porteurs libres se fait par les défauts chargés, on peut évaluer la concentration de ces défauts à partir des valeurs expérimentales de la mobilité.

En effet, rappelons l'expression (2.68) du chapitre II :

$$\mu_I = \frac{10^{17} \cdot T^{3/2}}{N_I \cdot \log_{10}\left|6{,}6.10^{14}\ \frac{T^2}{p'}\right|}\ cm^2/v.sec. \qquad 7.6$$

où $N_I$ désigne la concentration totale des défauts chargés :

$$N_I = \sum_i N_{Ai}^{-} + \sum_j N_{Dj}^{+} \qquad 7.7$$

$\sum_i N_{Ai}^{-}$ = densité des accepteurs ionisés.

$\sum_j N_{Dj}^{+}$ = densité des donneurs ionisés.

$$\text{et } p' = p + (p + \sum_j N_{Dj}) \left(1 - \frac{p + \sum_j N_{Dj}}{\sum_i N_{Ai}}\right) \qquad 7.8$$

Pour les échantillons de la classe A, la mobilité mesurée semble diminuer avec la température, en accord avec l'expression (7.6). On peut donc admettre, en première approximation, que la diffusion des porteurs libres se fait essentiellement par les défauts chargés.

En rappelant que le rapport de compensation $\gamma_A \# 1$ et que la concentration p des trous libres est extrêmement faible ($p < 10^9$ cm$^{-3}$), on peut écrire :

$$p' \simeq p \qquad 7.9$$

En utilisant la valeur expérimentale de la mobilité, $\mu_I \simeq 10$ cm$^2$/V.sec., on obtient :

$$N_I \simeq 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \qquad 7.10$$

Compte tenu du fort degré de compensation des échantillons de la classe A, tous les défauts sont chargés. Il en résulte que :

$$\sum_i N_{Ai} \simeq \sum_j N_{Dj} \simeq 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \qquad 7.11$$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs calculées par Bloem[5].

Pour les échantillons des classes B et C, la mobilité décroît rapidement lorsque la température croît. Compte tenu des résultats théoriques (chapitre III, § 1.2.), on peut admettre qu'entre T ≃ 200 K et T ≃ 400 K, la diffusion des porteurs libres se fait essentiellement par les modes de vibration du réseau. En particulier, comme le montre la figure 7.5, il semble que la contribution du phonon LO, $\hbar\omega_l \simeq 80$ meV, soit la plus importante.

Il est, par conséquent, délicat de déduire de nos mesures expérimentales sur la mobilité les concentrations des défauts dans les échantillons des classes B et C.

Fig. 7.5 - Comparaison entre la mobilité expérimentale $\mu_{exp}$ et la mobilité calculée $\mu_{po}$ correspondant à la diffusion par les phonons LO d'énergie $\hbar\omega \simeq 80$ meV; la mobilité $\mu_I$ correspondant à la diffusion par les centres chargés.

Il est vraisemblable qu'aux basses températures, la contribution à la mobilité, due aux défauts chargés, devient prépondérante. Pour obtenir des données sur les concentrations des défauts mis en jeu, il serait nécessaire de faire des études à des températures T < 200 K.

6.3. Comparaison avec les résultats d'absorption optique

D'après les travaux de Prévot[4] sur l'influence du bombardement avec des particules $He^+$ sur l'absorption optique de $Cu_2O$ dans le proche infrarouge, la densité N des défauts optiquement actifs est $N \simeq 10^{17}$ $cm^{-3}$. Cette densité est du même ordre de grandeur que la densité créée par le recuit sous une pression d'oxygène de l'ordre de 250-300 Torrs[4]. La discussion, présentée dans le paragraphe 5 de ce chapitre, montre que $N \simeq N_A - N_C$, densité des défauts $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ vides d'électrons.

L'intensité d'oscillateur qui en est déduite pour la bande d'absorption la plus intense ($\hbar\omega \simeq 0,97$ eV) est $f \simeq 5\times10^{-3}$[2][4]. Cette valeur est au moins $5\times10^2$ fois plus faible que celle des centres F[38] et $10^3$ fois plus forte que celle des excitons de la série jaune dans $Cu_2O$[39]. Elle renforce l'hypothèse d'après laquelle les transitions correspondant au minimum de photoconductivité situé à 0,97 eV ne sont, ni de nature excitonique, ni de même nature que celles qui ont lieu entre l'état fondamental et un état excité d'un même centre.

D'autre part, tout comme le rapport $\frac{N_A}{N_D}$ dans le modèle à deux niveaux d'énergie localisés, l'intensité de la bande d'absorption à 0,97 eV varie comme $(p_{O_2})^{2/3}$[4]. Bien que cette variation se fasse dans le même sens que celui prévu par Bloem[5], l'exposant 2/3 est nettement supérieur à celui trouvé par plusieurs auteurs[5][35][36] pour les centres $V_{Cu}^-$. Cette variation, plus rapide que prévu, de la densité des centres $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ peut être due, soit à un effet complexe de compensation, soit à la variation de la section efficace d'absorption d'un photon avec la densité des $V_{Cu}^-$. Les résultats des mesures

électriques (fig. 7.1) montrent que la première hypothèse est la plus probable.

La valeur trouvée pour $N_A - N_C$ est d'un ordre de grandeur inférieure à la densité $N_A$ des centres $V_{Cu}^-$ déterminée à partir des calculs de Bloem. Elle montre que 10 % environ des $V_{Cu}^-$ s'associent pour donner des $|V_{Cu} - V_{Cu}|$ et que le niveau A demeure prépondérant dans $Cu_2O$

## 7. DISCUSSION ET INTERPRETATION DE L'EFFET DE PHOTOMEMOIRE

L'effet de photomémoire a été observé essentiellement avec les échantillons (polycristaux et monocristaux) de la classe B. Il est créé à T ≃ 300 K par l'éclairement monochromatique de longueur d'onde $0,6 < \lambda < 0,75$ µm (2 à 1,7 eV environ); la radiation la plus efficace semble correspondre au premier bord rouge d'absorption. Cet effet se traduit par une augmentation permanente de la conductivité à l'obscurité et par un accroissement de la photoconductivité aux basses températures, dans le domaine spectral de $\hbar\omega \simeq 0,5$ à 0,6 eV (fig. 6.6 et 6.7).

C'est un effet de volume : un éclairement monochromatique dans la région spectrale de longueurs d'onde $\lambda < 0,58$ µm ($\hbar\omega > 2,1$ eV), où le coefficient d'absorption est fort[39] n'induit aucune augmentation permanente de la conductivité; de plus, la photoconductivité dans le proche infrarouge augmente essentiellement dans le domaine des grandes longueurs d'onde, où le coefficient d'absorption est faible[1-4]; enfin, des résultats récents, obtenus par Tapiero et al.[40] sur les conductivités de volume et de surface par la méthode de l'anneau de garde, montrent que l'effet de photomémoire s'établit à travers toute l'épaisseur des échantillons.

D'autre part, nous avons montré (cf. chapitre VI) que cet effet est dû à l'augmentation considérable de la concentration des trous dans les échantillons, la mobilité de Hall n'augmentant que très légèrement.

Deux interprétations de l'effet de photomémoire ont été données[37][41].

La première se base sur l'interaction des lacunes de cuivre dans le cristal[37]. Elle admet la formation de complexes $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ durant le chauffage des échantillons à des températures aux environs de 450 K; ces complexes se dissocieraient aux basses températures sous l'effet de l'éclairement, pour donner des centres $V_{Cu}^{-}$ accepteurs. L'augmentation permanente de la conductivité à l'obscurité serait ainsi due à l'augmentation de la densité des centres accepteurs. Toutefois, en admettant cette hypothèse, on ne voit pas pourquoi la conductivité à l'obscurité est multipliée par des facteurs pouvant atteindre les valeurs de 40 à 50, alors que la dissociation des complexes $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ ne peut augmenter la densité des accepteurs que d'un facteur ne dépassant pas la valeur de 2 (cas où tous les complexes $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ de densité égale à $V_{Cu}^{-}$ se dissocieraient).

La deuxième interprétation[41] consiste à admettre la modification à l'aide d'un éclairement adéquat de l'état d'ionisation des centres localisés, qui peut être rétabli sous l'effet du chauffage. En tel mécanisme serait analogue à celui de la formation de centres colorés dans les halogénures alcalins, qui pourraient être détruits par un recuit à des températures suffisamment élevées. On sait[42], en outre, que la formation, lors d'un éclairement, de défauts dans CdS, à des températures T ≃ 170 à 290 K, peut provoquer une augmentation de la photosensibilité d'un facteur pouvant atteindre la valeur de 100 environ; ces défauts peuvent être détruits par un chauffage des échantillons à des températures supérieures à 300 K environ.

Ce mécanisme, qui se base sur l'hypothèse d'un transfert de charges entre les défauts de stoechiométrie, semble mieux décrire nos résultats expérimentaux.

Comme nous l'avons admis au paragraphe 5 de ce chapitre, les échantillons contiennent les défauts de stoechiométrie suivants : $V_{Cu}^{-}$, $V_{O}^{+}$, $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ et $|V_{Cu}^{-}-V_{O}^{+}|$. Lorsqu'on éclaire les échantillons en lumière monochromatique de $\hbar\omega \simeq 2$ eV (valeur de la bande interdite), les phototrous de

la bande de valence sont capturés par les centres $V_{Cu}^{-}$ : il y a formation de centres $V_1$ neutres selon le schéma suivant :

$$V_{Cu}^{-} + \oplus \rightarrow V_1$$

Quant aux photoélectrons de la bande de conduction, ils sont piégés par des centres $N_t$ dont la nature sera discutée ultérieurement.

Ces phénomènes de capture empêchent les photoporteurs de se recombiner, provoquant ainsi l'augmentation de leurs durées de vie.

Ce mécanisme de formation de centres $V_1$ est généralement invoqué[38] pour expliquer les phénomènes de coloration, par irradiation, des halogénures alcalins.

L'effet de photomémoire est alors dû au nouvel équilibre thermique des centres $V_1$ avec la bande de valence. Le photocourant induit, qui a été observé aux basses températures ($T \simeq 110$ K) dans la région de $\hbar\omega = 0,5$ à $0,6$ eV est dû aux transitions optiques des électrons de la bande de valence vers les centres $V_1$ ; ces centres deviennent ainsi $V_{Cu}^{-}$, qui peuvent de nouveau capturer des trous.

Le blanchissement des centres $V_1$ par chauffage des échantillons à $T \simeq 370$ K - 420 K (qui semble une propriété caractéristique de tels centres[38]) est provoqué par la libération thermique des trous et des électrons piégés, suivie d'une recombinaison.

L'absence d'effet de photomémoire dans les échantillons refroidis lentement (classes A et C) semble indiquer que les pièges à électrons existent seulement dans les échantillons refroidis rapidement (classe B). De tels pièges peuvent avoir comme origines, soit des dislocations ou des tensions, soit des défauts ponctuels dont la formation est favorisée par le mode de refroidissement. Compte tenu de la discussion sur la nature des niveaux localisés dans la bande interdite de $Cu_2O$ (§ 5 de ce chapitre), les centres $V_O^{+}$ et $|V_{Cu}^{-}-V_O^{+}|^{+}$ se comportent comme les pièges à électrons $N_t$. Dans les échantillons

de la classe C, l'absence de tels pièges explique la non observation d'effet de photomémoire. Au contraire, dans les échantillons des classes A et B, ces centres existent. Comme la concentration des $V_O^+$ est plus faible dans la classe B, il en résulte que les pièges à électrons sont probablement les complexes $|V_{Cu}^- - V_O^+|$ dont la densité dans les échantillons de la classe B serait plus forte que dans celle dans les échantillons de la classe A. Ce résultat, apparemment paradoxal, peut s'expliquer si on se rappelle que l'état des échantillons de la classe B est un état gelé à partir de T ≃ 1370 - 1320 K et qu'à cette température, la densité des défauts est plus élevée qu'à la température ordinaire.

## 8. INTERPRETATION DES STUCTURES OBSERVEES DANS LE SPECTRE DE PHOTOCONDUCTIVITE INTRINSEQUE DE $Cu_2O$ [43]

Nous nous proposons de discuter l'origine des structures fines, observées à T ≃ 40 K, dans le spectre de photoconductivité intrinsèque d'échantillons de $Cu_2O$ de la classe B. Nous rappellerons d'abord les modifications des spectres excitoniques provoquées par l'application d'un champ électrique extérieur intense [44] :

a) Apparition de "nouvelles raies" entre les raies "régulières" du spectre observées à champ nul.

b) Léger déplacement des raies "régulières" et possibilité de leur dédoublement.

c) Lorsque l'intensité du champ électrique augmente, les raies "régulières" s'élargissent et deviennent plus faibles, alors que les "nouvelles raies" deviennent plus intenses.

d) Le fond continu se déplace vers le spectre discret; les raies d'ordre supérieur disparaissent, les premières, dans ce fond continu. Lorsque l'intensité du champ appliqué devient suffisamment élevée, les raies excitoniques d'ordre supérieur s'estompent progressivement et finissent par disparaître complètement dans le fond continu.

Dans le cas de $Cu_2O$, les transitions excitoniques dans la série jaune sont de deuxième classe. Les excitons sont formés dans l'état spectroscopique P. En présence d'un champ électrique, les excitons dans les états S et D acquièrent, par hybridation, un caractère partiel P; des transitions vers des états de structure fine S et D sont alors faiblement permises. Il en résulte que, si la dégénérescence est levée par un moyen quelconque, de nouvelles raies apparaissent. Ces raies peuvent être identifiées avec les raies de structure fine dans $Cu_2O$. Cet effet a été étudié théoriquement par Haken[45] et expérimentalement par des chercheurs du Laboratoire[44][46][47].

Les raies de structure fine ont été aussi observées dans certains échantillons ne subissant aucun champ électrique extérieur[48]. Elles sont généralement très faibles dans les "bons" cristaux, mais elles peuvent devenir intenses après certains traitements de ces cristaux, tels que la trempe. On en a conclu que, dans ces cristaux, des champs électriques localisés doivent exister, qui seraient dus à des défauts ponctuels, des amas de défauts ou des dislocations; les raies de structure fine sont observées lorsque les excitons sont formés dans ces champs intenses. Le bombardement des cristaux aux neutrons provoque des effets similaires[49][50].

L'étude expérimentale du spectre de photoconductivité (fig. 6.13) montre que le rendement photoélectrique dans certaines raies interdites de structure fine est beaucoup plus élevé que dans les raies permises. Les transitions interdites peuvent être observées par photoconductivité, même dans les échantillons dont le spectre d'absorption présente des raies très faibles (ou aucune raie) situées à l'emplacement des raies de structure fine.

Pour expliquer ces résultats, nous considérerons le comportement d'un exciton dans un champ électrique non homogène. Si l'on désigne par $\underline{M}$ le moment électrique de l'exciton dans un champ, $\alpha$ sa polarisabilité et $\underline{E}$ le champ électrique supposé orienté dans la direction z, on peut écrire :

$$\underline{M} = \alpha \underline{E} \qquad 7.12$$

En outre, si l'on admet que le gradient de champ est dirigé suivant l'axe z, la force s'exerçant sur l'exciton dans la même direction est donnée par la relation :

$$\underline{F}_z = \alpha \underline{E} \frac{\partial E}{\partial z} \qquad 7.13$$

La polarisabilité de l'exciton s'écrit :

$$\alpha = 2 e^2 \sum_{m \neq n} \frac{|z_{mn}|^2}{W_m - W_n} \qquad 7.14$$

où $z_{mn} = \langle \psi_m | z | \psi_n \rangle$ ;

$\psi_m$ et $\psi_n$ sont les fonctions d'onde excitoniques d'ordres m et n, et $W_m$ et $W_n$ les énergies des états excitoniques m et n.

L'étude des transitions interexcitoniques[51] a montré que les règles de sélection s'écrivent : $\Delta l = \pm 1$, comme pour les atomes.

On peut montrer[52] que l'élément de matrice $|z_{mn}|$ est du même ordre de grandeur que le rayon $a_{exc}^{(m)}$ d'un exciton à l'état m. Comme $W_m - W_n$ est approximativement proportionnel à $\frac{1}{\varepsilon_o a_{exc}}$, on peut en conclure que $\alpha$ est du même ordre de grandeur que $\varepsilon_o a_{exc}^3$ où $\varepsilon_o$ est la constante diélectrique statique du cristal. Comme $\varepsilon_o$ et $a_{exc}$ sont généralement grands, la polarisabilité des excitons peut être très élevée : $10^4$ fois plus grande que pour l'atome d'hydrogène. Un calcul précis effectué par Coret[52] montre que, pour une même valeur du nombre n, les polarisabilités $\alpha_S$, $\alpha_P$ et $\alpha_D$ vérifient la double inégalité suivante :

$$\alpha_S < \alpha_P < \alpha_D \qquad 7.15$$

D'autre part, lorsque m augmente d'une unité, la polarisabilité croît d'environ un ordre de grandeur.

Il résulte de cette discussion que les excitons sont très fortement polarisés et que, dans un gradient de champ, ils sont attirés vers les champs forts. Les excitons

d'ordre supérieur sont attirés beaucoup plus fortement que les excitons P et ces derniers sont attirés plus fortement que les excitons S de même ordre n.

Compte tenu de ces résultats, on admet que l'apparition des raies de structure fine dans le spectre de photoconductivité est provoquée par la dissociation des excitons dans des champs électriques localisés intenses.

Les excitons créés dans une région, où il n'y a pas de champ, peuvent donner naissance à un photocourant ou se recombiner d'une façon radiative ou non radiative. Au contraire, les excitons créés dans un champ local peuvent subir une attraction vers la région de champ fort et se dissocier en porteurs libres.

C'est pourquoi les excitons formés par absorption dans le domaine des raies de structure fine sont à l'origine de l'augmentation du rendement de photoconductivité; les raies correspondant aux excitons D sont plus intenses que celles des excitons P et ces dernières plus intenses que celles des excitons S.

L'absorption dans les raies "régulières" a un rendement de photoconductivité plus faible.

La présence des raies de structure fine dans les échantillons de la classe B est liée à l'existence de champs électriques internes dont l'origine se trouve, sans aucun doute, dans les imperfections cristallines. Ces imperfections peuvent être, soit des défauts ponctuels chargés, soit des dislocations, soit des lacunes géantes (figures tératoïdes[53]).

## CONCLUSION

L'étude de la photoconductivité d'échantillons épais de $Cu_2O$ dans le proche infrarouge et dans un large domaine de températures, effectuée sur trois classes d'échantillons préalablement définies à l'aide de la pression d'oxygène pendant le recuit et le mode de refroidissement, et la comparaison des résultats de cette étude à ceux obtenus[1-4] sur l'absorption, ont permis de mettre en évidence la présence d'états liés dans ce matériau. Ces états sont de deux types.

Le premier type est attribué à la perturbation des propriétés intrinsèques (excitoniques) du matériau par les défauts ponctuels du réseau. En particulier, des complexes excitons-lacunes de cation neutres sont formés.
Ces complexes sont analogues aux centres β qui existent dans les halogénures alcalins. Leur énergie de liaison a été évaluée à 0,1 eV; cette valeur est intermédiaire entre celles obtenues respectivement pour les composés ioniques (0,3 à 0,5 eV) et les composés covalents (quelques dizaines de meV).

Le deuxième type d'états liés est attribué aux propriétés extrinsèques du matériau. Ces états correspondent à des transitions optiques, observées par absorption[1-4], entre défauts de stoechiométrie de différentes natures, dont l'intensité d'oscillateur a une valeur intermédiaire entre celle des centres colorés et celle des excitons de deuxième classe.

Un schéma de niveaux a été proposé. Il comporte quatre niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite, qui correspondent aux quatre types de défauts prévus par Bloem[5]. Il permet d'expliquer les seuils ainsi que les minimums de photoconductivité et les bandes d'absorption les plus intenses qui leur correspondent. Il ne contredit ni les résultats des mesures de conductivité et d'effet Hall, ni ceux de luminescence[5-7], ni ceux de l'effet de photomémoire.

Les mesures de la conductivité et de la mobilité de Hall ont permis de montrer que la densité des accepteurs ($V_{Cu}^{-}$) est très élevée; elle est de l'ordre de $10^{18}$ à $10^{19}$ $cm^{-3}$. La densité des associations $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ a été trouvée d'environ 90 % plus faible. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues par Prévot[4] à partir des mesures d'absorption.

La présence, dans les spectres de photoconductivité extrinsèque, de plusieurs structures faibles correspondant à des bandes d'absorption peu intenses, n'a pas reçu d'explication. Toutefois, ces structures pourraient être dues, soit à l'intéraction entre les différents types de défauts[24-26],

soit à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, provoquée par des champs électriques internes[54]. Cette dernière hypothèse semble probable, puisque de tels champs sont à l'origine de l'apparition des raies de structure fine dans le spectre de photoconductivité intrinsèque de $Cu_2O$.

CHAPITRE VIII

# INFLUENCE DU RECUIT SUR LES PROPRIETES OPTIQUES ET DE TRANSPORT DES COUCHES MINCES DE $Cu_2O$ [1]

Les propriétés de transport des semiconducteurs peuvent dépendre fortement de l'état des surfaces. En particulier, l'étude expérimentale de la photoconductivité intrinsèque [2] [3] [4] et de la conductivité [5] d'échantillons épais de $Cu_2O$ a montré que les traitements de surface pouvaient faire varier considérablement les propriétés électriques et photoélectriques des échantillons. De même, l'étude de l'effet PME [3] [4], effectué sur les mêmes échantillons a fait apparaître une différence fondamentale entre les paramètres des photoporteurs en volume et des photoporteurs en surface. L'influence de la surface est d'autant plus grande que le coefficient d'absorption K de la lumière est élevé. Dans le cas de la cuprite, $K \simeq 10^5$ $cm^{-1}$ dans la région spectrale de longueur d'onde $\lambda \simeq 0,4$ à $0,55$ $\mu m$ [6]. Il en résulte que, c'est dans cette région, que la photoconductivité dépend le plus de l'état des surfaces.

A notre connaissance, aucun auteur n'a jusqu'ici entrepris l'étude des propriétés de transport sur des couches minces de $Cu_2O$. Seules des études des propriétés optiques ont été entreprises [6] [7] [8]. Elles ont permis de tracer les spectres excitoniques, de mettre en évidence les tensions qui se développent aux très basses températures dans les couches minces sur support, et de déterminer le rôle et la dimension moyenne des cristallites dans la formation des excitons [9] [10].

Aussi, avons-nous entrepris l'étude des propriétés électriques et photoélectriques de couches minces de $Cu_2O$ en vue de savoir dans quelle mesure il est possible de les comparer à celles des cristaux épais et, éventuellement, d'obtenir de nouvelles données sur l'influence du recuit sur les paramètres des photoporteurs.

1. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Les résultats expérimentaux qui seront décrits dans ce paragraphe ont été obtenus sur des couches minces maintenues, pendant toute la durée des expériences, dans un vide de $10^{-6}$ à $10^{-7}$ Torr. Cette précaution a été prise en vue d'éviter la contamination des échantillons.

Sur la figure 8.1, nous avons porté la variation de logR (R = résistance) en fonction de $\frac{1}{T}$, pour trois couches minces typiques, auxquelles nous avons fait subir un recuit de quelques heures, à des températures T ≈ 470 à 520 K et dans un vide de $10^{-5}$ à $10^{-6}$ Torr. Les courbes (a) et (a') correspondent à la couche L16 d'épaisseur d'environ 0,13 µm. Cette couche a subi un premier recuit à T ≈ 970 K et sous un vide de $10^{-2}$ Torr (voir chapitre IV, § 2). Lorsqu'on chauffe L16, la résistance R diminue d'abord, passe par un minimum pour T ≈ 360 à 370 K, puis augmente. En maintenant L16 à une température T ≈ 400 K pendant deux heures environ, et dans un vide de $10^{-6}$ à $10^{-7}$ Torr, on observe une augmentation de R. Après stabilisation, la lame est refroidie; on obtient alors une variation linéaire de logR avec l'inverse de la température (droite a'). Lors des chauffages et refroidissements ultérieurs, on retrouve les points de la droite (a'). Si, à la température ambiante, la lame L16 maintenue à l'obscurité, est mise en contact avec l'air, on observe une chute quasi-instantanée de R (flèche d sur la fig. 8.1). Il suffit alors de réchauffer la lame à T ≈ 400 K, pendant deux heures environ, et sous un vide de $10^{-6}$ à $10^{-7}$ Torr, pour que les nouveaux points expérimentaux se placent sur la droite (a').

Ce comportement est identique à celui observé avec la conductivité de surface des échantillons épais de la classe A[4][5]. L'éclairement de la lame L16, à la température ordinaire, par une lumière monochromatique ou blanche, ne provoque pas de diminution permanente de la résistance. Aucun effet de photomémoire n'a été observé avec ces couches minces de $Cu_2O$.

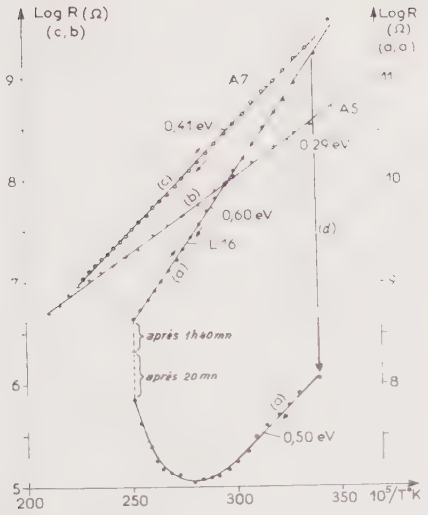



Fig. 8.1 - Variation du log. de la résistance R en fonction de l'inverse de la température pour trois couches minces de $Cu_2O$;
a) et a') couche L16 d'épaisseur 0,13 µm recuite à 973 K;
b) couche A5 d'épaisseur 0,25 µm non recuite;
c) couche A7 d'épaisseur 0,13 µm non recuite.

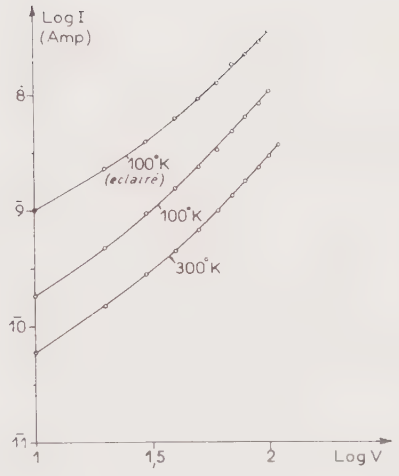
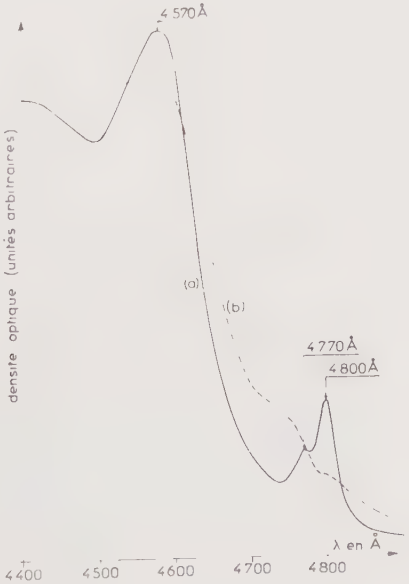



Fig. 8.2 - Variation de l'intensité du courant avec le potentiel appliqué, pour la couche A7 (unités logarithmiques).

Fig. 8.3 - Spectres d'absorption à T = 77 K, de deux couches minces de $Cu_2O$ de même épaisseur (= 0,13 µm);
a) couche L16 recuite à 973 K;
b) couche A7 non recuite.



Les droites (b) et (c) correspondent respectivement aux couches minces A5 et A7 qui n'ont pas subi de recuit à T ≃ 970 K, après la préparation. A5 est deux fois plus épaisse que L16, alors que A7 a la même épaisseur que L16. On remarque que les effets, observés avec L16, n'apparaissent pas sur A5 et A7. Des expériences, effectuées sur la variation du courant d'obscurité en fonction du potentiel appliqué, montrent que le comportement de L16 est différent de celui de A5 ou A7. En effet, si pour L16, la loi d'ohm est vérifiée dans un large domaine de potentiel (100 mV à 100 V), il n'en est pas de même pour A5 et A7. La figure 8.2 montre que la variation du courant I en fonction du potentiel V appliqué à A7 est de la forme $I \propto V^2$, entre 150 et 250 Volts. Un traitement thermique analogue à celui appliqué pour L16 (chauffage à T ≃ 400 K), ne modifie pas cette loi. De plus, la caractéristique V-I demeure inchangée si l'on porte l'échantillon à l'air libre ou si on l'éclaire par une lumière monochromatique ou blanche.

Le recuit à T ≃ 970 K des lames telles que A5 et A7 permet d'obtenir des lames de type L16.

## 2. ABSORPTION OPTIQUE

Le spectre d'absorption excitonique de couches minces de $Cu_2O$ est bien connu[6][7][8]. Toutefois, les comportements électriques différents, que nous avons observés sur de telles couches, laissent prévoir des spectres d'absorption différents. Aussi, avons-nous effectué des mesures d'absorption optique sur des lames fraîchement préparées. La figure 8.3 montre l'enregistrement densitométrique d'un spectre d'absorption à T ≃ 77 K de deux couches minces de $Cu_2O$ de même épaisseur, oxydées dans les mêmes conditions de température et de pression. Le spectre (a) est obtenu avec la lame L16 préalablement recuite à T ≃ 970 K, pendant 5 minutes et sous un vide de $10^{-2}$ Torr. Les raies excitoniques bleues et violettes apparaissent nettement. Ces résultats correspondent à ceux obtenus par Daunois et al.[6]. Le dédoublement des raies bleues a été interprété par l'existence, dans les lames minces sur support,

de fortes tensions, qui provoquent la levée de dégénérescence des niveaux excitoniques[6][7][8]. Quant au spectre (b), obtenu avec la lame A7 non recuite, il ne présente aucune raie dans la région violette. Toutefois, dans la région bleue, un épaulement apparaît à 0,48 µm, à la place de la raie excitonique correspondante du spectre (a).

Le passage d'une lame telle que A7 à une lame telle que L16 est réalisé à l'aide d'un recuit à T ≃ 970 K.

## 3. PHOTOCONDUCTIVITE

Toutes les couches minces de $Cu_2O$, que nous avons étudiées, se caractérisent par une photosensibilité beaucoup plus faible que celle des échantillons épais. Dans le meilleur cas, on obtient un rapport d'environ 1/100. A des températures supérieures à 290 K, aucun photocourant n'a été détecté. Aux basses températures, le photocourant observé sous un éclairement de longueurs d'onde $\lambda > 0,8$ µm est inférieur à $10^{-15}$ A/Volt. Aussi, aucune mesure précise n'a été faite dans le proche infrarouge.

Sur les figures 8.4 et 8.5, nous avons porté les spectres de photocourant intrinsèque de deux couches minces, à T ≃ 110 K. Des vérifications ayant établi que le photocourant est proportionnel à l'intensité de la lumière incidente, les valeurs du photocourant sont rapportées à une même densité de photons incidents.

Les spectres de la figure 8.4 ont été obtenus en éclairant les échantillons à l'aide d'une lumière de large bande passante (150 Å). Ils sont caractérisés par la valeur constante du photocourant dans la région spectrale de 0,40 à 0,46 µm environ. A partir de longueurs d'onde $\lambda > 0,50$ µm, on observe une décroissance rapide du photocourant. De plus, on distingue sur tous les spectres, deux bords de photocourant situés respectivement à 0,49 µm et 0,6 µm. Dans tous les cas, le photocourant est inférieur à $10^{-12}$ A pour un potentiel appliqué de 10 Volts, alors qu'avec les échantillons épais, on obtient dans les mêmes conditions, un photocourant de l'ordre de $10^{-10}$ A[2][3][4].

Fig. 8.4 - Spectres de photoconductivité obtenus à 110 K avec les couches L16 (spectres a et b) et A7 (spectres c et d). La bande passante de l'éclairement est de 150 Å.

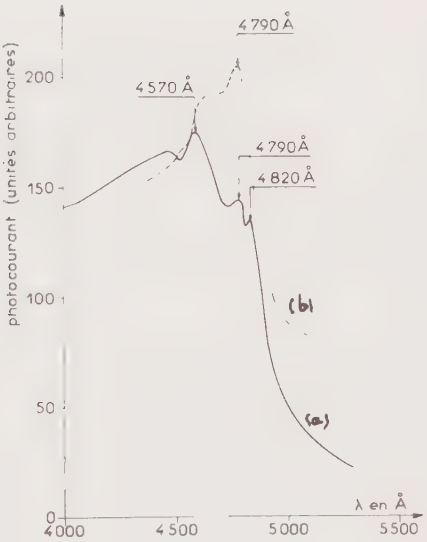



Fig. 8.5 - Spectres de photoconductivité à T = 77 K, obtenus avec les couches L16 (trait continu) et A7 (trait discontinu). La bande passante de l'éclairement est de 30 Å.

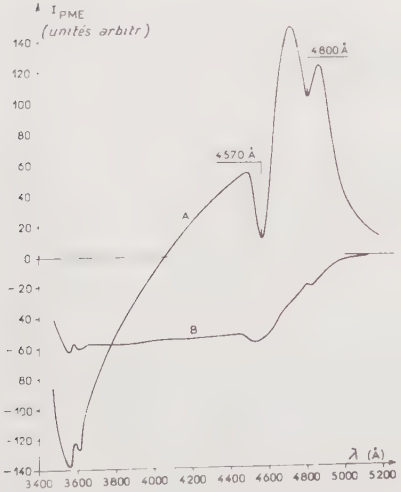



Fig. 8.6 - Spectres du courant PME à T = 77 K, pour la couche L 16.

Le spectre (a) de la figure 8.4 est obtenu avec la lame L16 refroidie à T ≃ 110 K sans avoir subi auparavant un traitement thermique (chauffage à T ≃ 400 K). Le spectre (b) est obtenu avec la même lame, mais après qu'elle eut été chauffée à T ≃ 400 K dans un vide de $10^{-5}$ à $10^{-6}$ Torr pendant environ trente minutes. On remarque que le photocourant (b) est plus faible que le photocourant (a). Quant aux spectres (c) et (d), ils sont obtenus avec la lame A7. Le spectre (c) est obtenu avec A7 refroidie à T ≃ 110 K. Un traitement thermique analogue à celui subi par L16 ne modifie ni l'allure du spectre, ni la valeur du photocourant. Au contraire, si on soumet A7 à un potentiel de 300 Volts à température ordinaire, avant de la refroidir, on obtient le spectre (d). Un traitement thermique ultérieur de A7 élimine l'effet du potentiel électrique. Un tel phénomène n'a pas été observé avec des couches recuites à T ≃ 970 K telles que L16.

La figure 8.5 montre les spectres de photocourant des mêmes lames L16 et A7, pour une bande passante d'environ 30 Å. On note sur le spectre (a) trois maximums de photocourant, qui correspondent aux raies d'absorption excitoniques bleue et violette. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus au Laboratoire[3] avec des lames minces de très forte conductivité, éclairées par une lumière modulée à 10 Hz. Au contraire, dans le spectre (b), un seul maximum est observé à 0,479 µm, qui correspond à l'épaulement observé dans la même région par absorption optique (fig. 8.3b).

## 4. EFFET PHOTOMAGNETOELECTRIQUE (PME)

Le dispositif expérimental et la méthode de mesure de l'effet PME ont été décrits en détail par Zielinger dans sa thèse[4].

Les résultats des mesures de courant PME et de tension PME à T ≃ 77 K, effectuées sur des lames minces, telles que L16, sont portés sur les fig. 8.6 et 8.7. La figure 8.6A montre le spectre de courant PME, lorsque la lame L16 est éclairée sur la face qui porte les électrodes. On

remarque que le courant $I_{PME}$ est négatif pour les longueurs d'onde $\lambda < 0,405$ µm, domaine spectral où le coefficient d'absorption K est supérieur à $2x10^5$ $cm^{-1}$ et où l'épaisseur de la couche photoexcitée est inférieure à 0,05 µm. Une structure apparaît vers $\lambda \simeq 0,36$ µm. Pour des longueurs d'onde $\lambda > 0,405$ µm, le courant $I_{PME}$ devient positif, comme dans le cas des échantillons épais [4]. Toutefois, il apparaît en minimums dans les raies d'absorption excitoniques (0,457 et 0,48 µm), alors qu'il apparaît en maximums avec les échantillons épais. Vers $\lambda \simeq 0,52$ µm, le courant $I_{PME}$ chute rapidement.

Sur la fig. 8.6B, on a tracé le spectre de $I_{PME}$ lorsque la lame L16 est éclairée sur la face arrière, qui est en contact avec le support en silice fondue et qui ne porte pas les électrodes. Dans tout le domaine spectral compris entre 0,35 et 0,52 µm, le courant $I_{PME}$ est négatif. Les minimums observés sur le spectre A sont fortement estompés. La fig. 8.7 montre le spectre de la tension PME. On note les mêmes caractéristiques que celles du spectre du courant PME de la fig. 8.6A.

Avec les lames telles que A7, non recuites à $T \simeq 970$ K, les résultats des mesures PME ne sont pas reproductibles.

## 5. DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats expérimentaux montrent la corrélation qui existe entre l'absorption optique et la conductivité des couches minces de $Cu_2O$. En plus, on observe des effets qui n'apparaissent pas dans les échantillons épais.

### 5.1. Corrélation entre l'absorption optique et la conductivité électrique

Les lames minces de $Cu_2O$, telles que L16, sur lesquelles nous avons observé des raies d'absorption excitoniques ont les caractéristiques électriques suivantes :

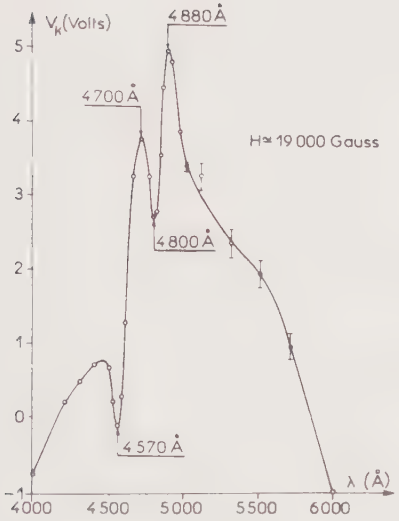



Fig. 8.7 - Spectre de la tension PME à T = 77 K, pour la couche L16.

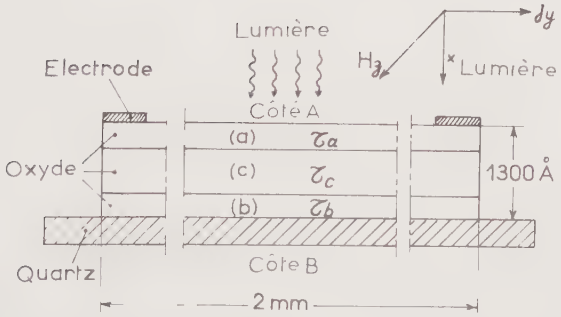



Fig. 8.8 - Position d'une couche mince relative à l'éclairement et à l'induction magnétique appliquée.

a) la conductivité à l'obscurité la plus faible que nous ayons obtenue avec les couches minces ($\sigma_o \simeq 5 \times 10^{-6}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) à T ≃ 295 K.

b) une énergie d'activation relativement élevée ($E_{act}$ 0,6 eV).

c) une caractéristique V-I linéaire : la conductivité ne dépend pas du potentiel électrique appliqué, pour V < 300 Volts.

d) la conductivité est modifiée par un chauffage modéré à T ≃ 400 K, si la lame a été auparavant exposée à l'air.

L'existence de raies d'absorption et des caractéristiques (a-d) fait que ces couches minces ont des propriétés comparables à celles de certains échantillons épais. En particulier, les valeurs de la conductivité et de l'énergie d'activation sont comparables à celles des échantillons épais de la classe B.

D'autre part, les lames telles que A7, qui n'ont pas subi de recuit à T ≃ 970 K et dont le spectre ne présente pas de raies d'absorption excitoniques, sont essentiellement caractérisées par une énergie d'activation plus faible ($E_{act}$ < 0,4 eV) et une loi de variation du courant avec le potentiel appliqué, de la forme $I \propto V^2$. Un traitement thermique à basse température (T ≃ 400 K), analogue à celui subi par L16, ne modifie pas ces caractéristiques. Ces propriétés diffèrent de celles des échantillons épais.

Pour expliquer la corrélation entre l'absorption optique et la conductivité électrique des échantillons A7, nous nous reporterons aux travaux de Nikitine et al.[9][10]. La formation d'excitons ne serait possible que si la dimension moyenne des cristallites dépassait celle de l'exciton considéré. Autrement dit, si la couche mince est formée par une juxtaposition "d'ilôts" de $Cu_2O$, les barrières de potentiel prenant naissance entre ces "ilôts" empêchent la formation d'excitons. En appliquant un champ électrique à une telle couche mince, il se forme des charges d'espace autour

de ces "ilôts", c'est-à-dire un gradient de concentration des porteurs, qui induit un champ électrique interne opposé au champ extérieur. Dans ce cas, la loi d'Ohm ne s'applique plus.

5.2. Photoconductivité

Les résultats obtenus sur la photoconductivité intrinsèque des lames minces, peuvent s'interpréter si l'on admet que les états de surface interviennent relativement plus que dans les échantillons épais, pour réduire la durée de vie $\tau_p$, et éventuellement, la mobilité $\mu_p$ des photoporteurs majoritaires. La comparaison de ces résultats et de ceux obtenus avec les échantillons épais[2][3][4] permet de tirer une première conclusion : la photoconductivité des lames minces, dans la région spectrale 0,40 à 0,48 µm, est au moins $10^2$ fois plus faible que celle des échantillons épais. Compte tenu de la relation (4.25) du chapitre IV, la photoconductivité est proportionnelle au produit $(\mu_p \tau_p)$. Il en résulte que toute augmentation de la concentration des centres de recombinaison $N_r$ peut aussi bien réduire $\mu_p$ que $\tau_p$. Comme $\mu_p$ et $\tau_p$ sont, en première approximation, inversement proportionnelles à la concentration $N_r$ des centres de recombinaison, on obtient pour $N_r$ une valeur environ 10 fois plus élevée que dans les échantillons épais.

Les maximums de photocourant observés (fig. 8.5) peuvent s'expliquer par la théorie de De Vore[11]. Ces maximums apparaissent en effet dans un fond continu qui est une fonction croissante du coefficient d'absorption. Il faut donc admettre que les excitons se dissocient pour donner des porteurs libres.

5.3. Effet PME

L'inversion de l'effet PME d'une part, et l'apparition de minimums de courant PME et de tension PME d'autre part, semblent une caractéristique des couches minces de $Cu_2O$, telles que L16.

Pour expliquer ces phénomènes, nous admettons une hypothèse de la même nature que celle proposée par De Vore[11] : l'existence d'inhomogénéités dans les couches minces.

Nous admettons, en effet, que la lame mince est divisée en trois régions de propriétés différentes (fig. 8.8) : (a) la surface libre, (b) l'interface support-oxyde cuivreux et (c) le "volume" de la lame. L'expression générale de la densité de courant $j_y$ est bien connue[12]. Elle s'écrit :

$$j_y = e \frac{DH}{c} (\mu_p + \mu_n) \frac{d}{dx} \Delta n \qquad 8.1$$

où D désigne la constante de diffusion des photoporteurs, H l'induction magnétique, $\mu_n$ et $\mu_p$ les mobilités respectives des électrons et des trous, $\Delta n$ la densité des porteurs minoritaires, e la charge élémentaire et c la vitesse de la lumière dans le vide.

Lorsqu'un seul type de porteurs est présent, la densité de courant PME stationnaire est nulle[12]. C'est pourquoi on admettra que $\Delta n = \Delta p$, densité des trous. Le changement de signe de l'effet PME ne peut être dû qu'à celui du gradient de concentration $\frac{d}{dx} \Delta n$ à travers l'échantillon.

5.3.1. Région du fond continu

Admettons que les durées de vie respectives des photoporteurs dans les régions (a), (b) et (c) soient telles que :

$$\tau_c > \tau_a > \tau_b \qquad 8.2$$

L'inversion de l'effet PME dans la région des courtes longueurs d'onde peut alors s'expliquer. En effet, considérons une lumière incidente sur la face A de la lame mince. Si la longueur d'onde est $\lambda \simeq 0{,}37$ µm, l'épaisseur de la couche photo-excitée est de l'ordre de $\frac{1}{K} \simeq 0{,}04$ µm (K = coefficient d'absorption). Si l'épaisseur de (a) est supérieure à 0,04 µm, un gradient de concentration se forme dans le sens (a) → (c)

et l'effet PME sera positif (normal). Au contraire, si l'épaisseur de (a) est inférieure à 0,04 µm, les photoporteurs sont créés dans les régions (a) et (c). Comme $\tau_c > \tau_a$, le gradient de concentration sera dirigé dans le sens (c) → (a) et l'effet PME sera négatif (anormal).

Pour $\lambda \simeq 0,47$ µm, l'épaisseur de la couche photoexcitée est d'environ de 0,2 µm; il y a création de photoporteurs dans les trois régions (a), (b) et (c). Pour que l'effet soit positif, comme c'est le cas expérimentalement, il faut que :

$$\tau_b < (\tau_a, \tau_c) \qquad 8.3$$

Un gradient dirigé dans le sens (c) → (b) prend naissance. Les conditions (8.2) et (8.3) sont compatibles.

Lorsque l'éclairement se fait sur la face B, la région (b), où la durée de vie $\tau_b$ est très petite par rapport à $\tau_a$ et $\tau_c$, est toujours photoexcitée. Le gradient est toujours dirigé vers (b). L'effet PME est alors négatif pour toutes les longueurs d'onde de la lumière incidente.

### 5.3.2. Régions des raies excitoniques

Nous avons vu (fig. 8.5) que les raies excitoniques à 0,457 et 0,48 µm apparaissaient en maximums de photoconductivité. D'autre part, ces mêmes raies apparaissent en maximums de courant PME dans les échantillons épais[4]. Compte tenu de ces deux remarques, plusieurs hypothèses sont possibles pour expliquer pourquoi ces raies apparaissent en minimums de courant et de tension PME dans les lames minces de $Cu_2O$ :

a) Les excitons formés se recombinent avant de contribuer à l'effet PME. Les données de photoconductivité excluent cette hypothèse.

b) Il y a une réflexion importante de la lumière sur l'interface support-oxyde qui crée un gradient de concentration de photoporteurs opposé au gradient principal qui est dans le sens de la lumière incidente. Daunois et al.[6] ont

trouvé une réflexion de 25 % dans la région excitonique, sur des lames de $Cu_2O$ identiques aux nôtres. Cependant, il est impossible d'établir une distinction entre la réflexion due à la surface libre de l'oxyde et celle due à l'interface support-oxyde; nous savons, au contraire,[6] que la réflexion sur la surface libre de l'oxyde est plus forte. De toute façon, la réflexion pourrait expliquer le minimum observé à 0,48 µm (où l'épaisseur de la couche photoexcitée est de l'ordre de 0,16 µm); mais, en aucun cas, elle ne peut expliquer le minimum à 0,457 µm, où la profondeur de pénétration est seulement de 0,08 µm.

c) D'après les travaux de Daunois et al.[6], les coefficients d'absorption de $Cu_2O$ à 0,457 et 0,405 µm sont égaux. Pour ces deux longueurs d'onde, les épaisseurs des couches photoexcitées sont donc les mêmes. L'hypothèse de dissociation immédiate en porteurs libres des excitons créés par la radiation $\lambda \simeq 0{,}457$ µm conduit à prévoir un courant PME comparable à celui observé pour la radiation $\lambda \simeq 0{,}405$ µm. Ce fait est confirmé expérimentalement avec les couches minces (fig. 8.6). Toutefois, les résultats obtenus avec les échantillons épais[4] (maximum de courant PME à 0,457 µm) infirment cette hypothèse.

d) Les excitons créés dans les régions (a) et (c) diffusent vers l'interface support-oxyde, où ils se dissocient en porteurs libres et contribuent ainsi à la création d'un gradient de concentration dans le sens (b) → (a). Un minimum d'effet PME apparaît, pourvu que l'échantillon soit assez mince pour permettre aux excitons de diffuser jusqu'à la face B. Cette hypothèse semble la seule compatible avec les résultats de photoconductivité dans les couches minces et ceux d'effet PME dans les échantillons épais de $Cu_2O$.

La confirmation de cette hypothèse nécessiterait l'étude de l'effet PME en fonction de l'épaisseur des échantillons.

CONCLUSION

L'étude de l'influence du recuit des couches minces de $Cu_2O$ sur leurs propriétés optiques, électriques et photoélectriques a permis d'obtenir deux types de couches :

a) Couches recuites à 970 K sous vide

Ces couches ont des résistivités et des énergies d'activation comparables à celles des échantillons épais de la classe B. Leurs spectres d'absorption, de photoconductivité et d'effet PME présentent des structures excitoniques. L'étude du spectre de l'effet PME a permis d'établir l'existence d'un gradient de durée de vie dans le sens de l'épaisseur et d'obtenir des indications sur la diffusion des excitons.

Par ailleurs, la photoconductivité intrinsèque de ces couches est au moins 100 fois plus faible que celle des échantillons épais. Ce résultat est interprété, en première approximation, par la présence d'une concentration de centres de recombinaison au moins 10 fois plus forte que celle existant dans les échantillons épais.

b) Couches non recuites

Ces couches sont caractérisées par un comportement électrique non-ohmique, dû aux charges d'espace qui s'établissent entre les cristallites. L'absence de toute structure dans les spectres d'absorption, de photoconductivité et d'effet PME est due à l'existence de ces cristallites. Les joints entre ces cristallites peuvent être considérés comme des défauts causant des perturbations considérables du réseau de $Cu_2O$.

Quel que soit le type des couches minces étudiées, nous n'avons pas mesuré de photocourant dans la région extrinsèque.

# CHAPITRE IX

## STRUCTURE OSCILLATOIRE DANS LES SPECTRES DE PHOTOCONDUCTIVITE DE CdTe[1]

Le travail, qui sera exposé dans ce chapitre, a été effectué en collaboration avec J.C. Ayache (A.R. au C.N.R.S.) et Y. Marfaing (M.R. au C.N.R.S.), du Laboratoire des Hautes Pressions de Bellevue. Il illustre un des aspects fondamentaux de l'interaction des excitons et des porteurs libres avec les phonons du réseau.

### 1. RAPPEL DES CARACTERISTIQUES INTRINSEQUES DU TELLURURE DE CADMIUM

Le tellurure de cadmium est un composé II-VI qui cristallise dans le système cubique à faces centrées (structure de la blende). Sa structure de bande est bien connue[2]. Elle est représentée sur la figure 9.1. La largeur de bande interdite est $E_g \simeq 1{,}605$ eV à 0(K). Le minimum de la bande de conduction de symétrie sphérique $\Gamma_1$ et le maximum de la bande de valence la plus élevée $\Gamma_{15}$ se trouvent à $\underline{k} = 0$. Par couplage spin-orbite, la bande de valence est dédoublée en $\Gamma_7 + \Gamma_8$. Ce dédoublement est considérable : il est de l'ordre de 0,8 eV.

Le niveau fondamental n = 1 de l'exciton a été déterminé expérimentalement par Segall et al.[3] ; il est de 10 meV environ. Quant au niveau n = 2, il se situe, d'après les travaux de Noblanc[4], à environ 4 meV du bas de la bande de conduction (1,602 eV du sommet de la bande de valence).

## 2. CARACTERISTIQUES ELECTRIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES

La méthode de préparation et les caractéristiques électriques du tellurure de cadmium ont fait l'objet de nombreuses publications dont on peut citer, en particulier, celles de Rodot et de Triboulet[5][6]. Les paramètres électriques essentiels, à T ≃ 40 K, des échantillons étudiés[7], sont les suivants : la concentration des électrons $n = 1,6 \times 10^{14}$ cm$^{-3}$ et la mobilité de Hall $\mu_H = 3 \times 10^4$ cm$^2$/V.sec pour les spécimens 4A2 et 5A3, et $n = 8,75 \times 10^{13}$ cm$^{-3}$ et $\mu_H = 1,2 \times 10^4$ cm$^2$/V.sec. pour le spécimen 7A13. La valeur de la mobilité peut être considérée comme un critère de pureté du matériau. En effet, la mobilité est d'autant plus élevée, que le matériau est plus pur. Il en résulte que les échantillons 4A2 et 5A3 ont un degré de pureté plus élevé que celui de 7A13. Cette hypothèse a été confirmée par l'analyse spectrale effectuée par Triboulet et Godefroy[8].

Les échantillons sont décapés chimiquement à l'aide d'un mélange sulfochromique (7 volumes de $H_2SO_4$ et 3 volumes de $K_2Cr_2O_7$) pendant une dizaine de minutes, puis pourvus d'électrodes d'indium. Ces électrodes ont été le plus souvent disposées sur la face éclairée des spécimens en vue de minimiser l'influence de la photoconductivité extrinsèque sur la photoconductivité intrinsèque[9]. Les mesures de l'amplitude et de la phase de la photoconductivité ont été effectuées à l'aide du dispositif expérimental décrit au chapitre IV.

## 3. RESULTATS EXPERIMENTAUX. DISCUSSION DE L'ALLURE GENERALE DES SPECTRES

Nous distinguerons le cas des échantillons purs 4A2 et 5A3 et celui de l'échantillon moins pur 7A13.

### 3.1. Echantillons 4A2 et 5A3

Les spectres de photoconductivité de 4A2 et 5A3 sont identiques. Sur la figure 9.2(a), nous portons un spectre obtenu à T = 10 K. En partant de la région des basses énergies, on note, sur ce spectre, les structures suivantes :

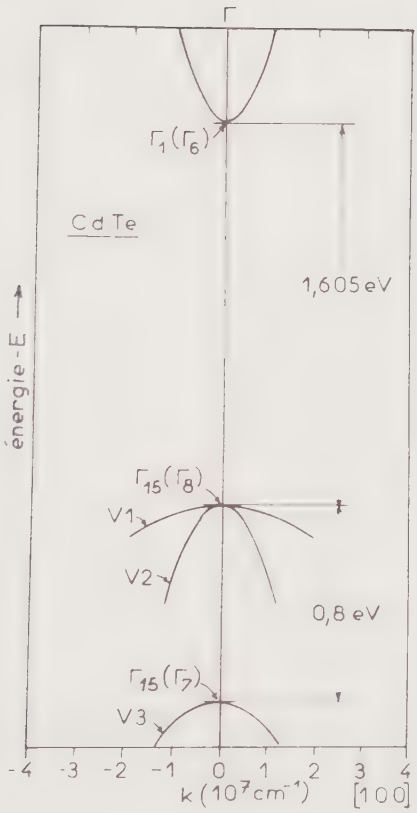



Fig. 9.1 - Structure des bandes de CdTe, d'après Long[2].

Fig. 9.2 - Spectres de la réponse photoélectrique, à T ≃ 10 K, de deux échantillons de CdTe.

- Un épaulement à 1,590 eV qui semble correspondre à la dissociation d'un complexe à quatre corps[4], formé par un exciton associé à un accepteur préalablement neutralisé par une photoexcitation extrinsèque.

- Une raie très intense à 1,596 eV qui peut être attribuée[10] à la dissociation de l'exciton n = 1.

- Un minimum de photocourant à 1,600 eV qui semble correspondre à la dissociation de l'exciton n = 2.

- Une série d'oscillations. Ces oscillations, au nombre de sept, sont représentées en détail sur la figure 9.3. Les énergies, correspondant aux extrêmums, sont portées sur la figure 9.4, en fonction de numéros d'ordre comptés à partie de la raie excitonique n = 2 pour les minimums. La distance, entre deux minimums ou deux maximums consécutifs, est déterminée à partir des droites $E_n = f(n)$ de la figure 9.4. Elle est environ égale à 24 meV. Toutefois, elle semble augmenter très légèrement avec l'énergie des photons incidents. La valeur de 24 meV est plus élevée que l'énergie du phonon longitudinal optique LO à $\underline{k} = 0$, égale à 21 meV[11].

Dans la partie en haut et à droite de la figure 9.2, on observe, à environ 1,55 eV, un seuil de photoconductivité extrinsèque. Ce seuil est attribué à un niveau accepteur situé par Lorenz et al.[12] à environ 50 meV de la bande de valence.

D'après nos résultats expérimentaux, l'énergie de liaison du complexe exciton-accepteur neutre est égale à environ 6 meV (1,596 - 1,590 eV); il en résulte que, dans le cas de CdTe, la loi de Haynes[13] est approximativement vérifiée.

Le niveau accepteur, situé à $E_v$ + 50 meV, est attribué à l'état de première ionisation d'une lacune de cadmium[14].

3.2. Echantillon 7A13

Le spectre de photoconductivité obtenu avec l'échantillon 7A13 est représenté sur la figure 9.2(b). En partant

du domaine des basses énergies, on observe les structures suivantes :

- un seuil de photoconductivité à 1,545 eV, qui est attribué, comme dans le cas de 5A3, au niveau accepteur.

- une large bande à 1,585 eV, qui peut être attribuée à des effets de surface, suivant la théorie de De Vore (cf. chapitre III).

- un minimum à 1,592 eV, qui semble correspondre à la dissociation du complexe à quatre corps. La position de ce minimum est légèrement différente de la valeur 1,590 eV trouvée dans le spectre 9.2(a).

- un minimum à 1,596 eV qui correspond à la dissociation de l'exciton n = 1.

- une série d'oscillations que nous représentons en détail sur la figure 9.5(a). Les énergies correspondant aux extrêmums sont portées sur la figure 9.4. Contrairement au cas de l'échantillon 5A3, la période mesurée est environ égale à 21 meV, valeur du phonon LO dans le centre de la zone de Brillouin.

### 3.3. Mesures de déphasage entre l'éclairement et le signal photoélectrique

Des mesures de déphasage entre l'éclairement, modulé à 11 Hz, et le signal photoélectrique, ont permis de mettre en évidence une structure oscillatoire que nous représentons, pour l'échantillon 7A13, sur la figure 9.5(b). Comme cela a été observé avec CdS[15], on note des oscillations de phase de période égale à l'énergie du phonon LO à $\underline{k} = 0$. De telles oscillations sont en relation avec une modulation de la durée de vie apparente de la photoconductivité. Compte tenu de la relation (4.36) du chapitre IV, qui existe entre la fréquence f de modulation de l'éclairement et la durée de vie $\tau$ de la photoconductivité, on trouve $\tau \simeq 10^{-3}$ à $10^{-4}$ sec.

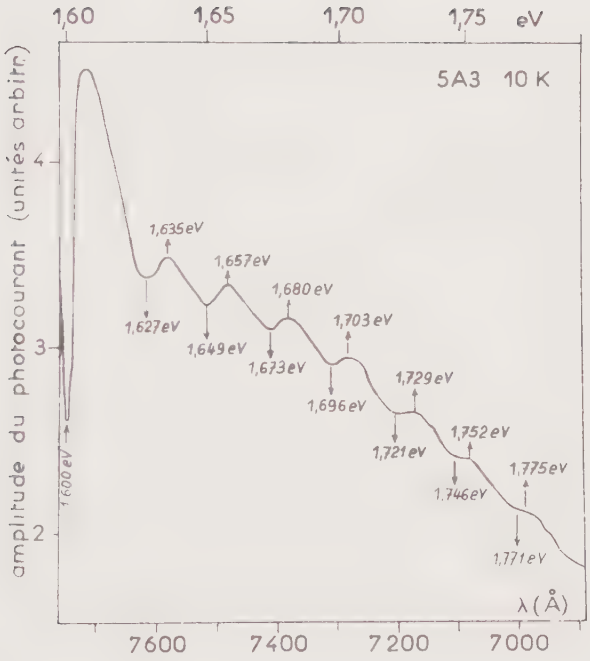



Fig. 9.3 - Structure oscillatoire dans le spectre de la réponse photoélectrique de l'échantillon 5A3 à T = 10 K (résolution = 1,5 Å).

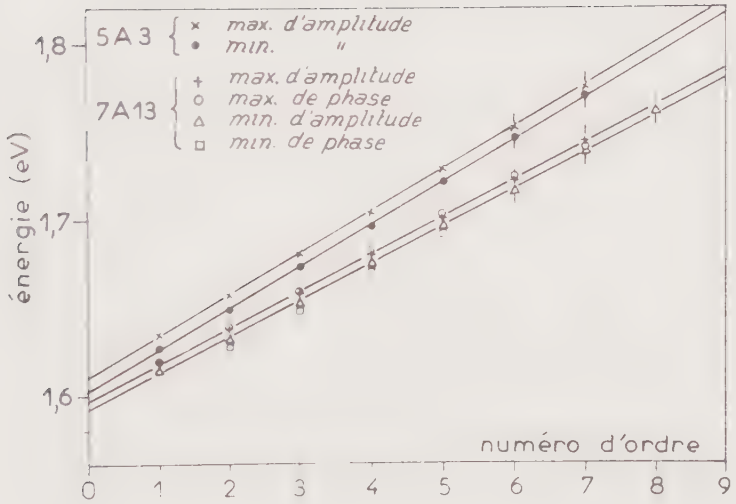



Fig. 9.4 - Energies correspondant aux extrêmums successifs, en fonction du nombre de phonons émis.

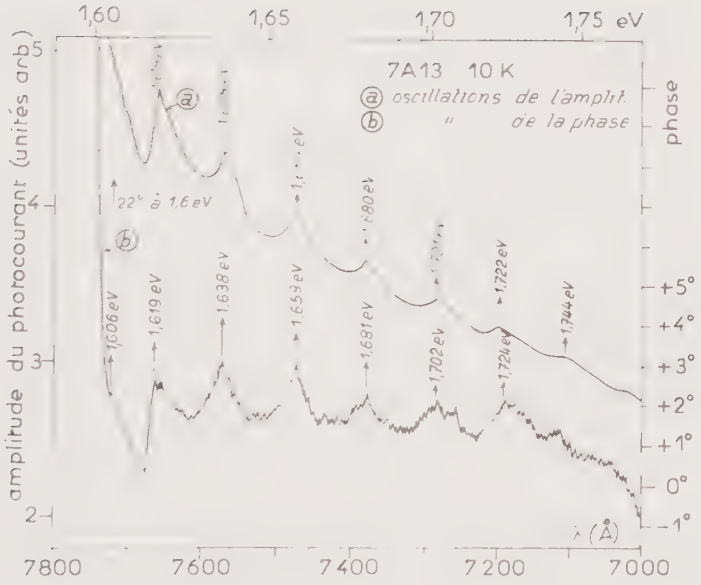



Fig. 9.5 - Structure oscillatoire de l'amplitude et de la phase de la réponse photoélectrique, pour l'échantillon 7A13.

Sur la figure 9.5, on note une correspondance exacte entre les maximums d'amplitude et les maximums de déphasage de la photoconductivité. Ce cas est général pour tous les échantillons étudiés.

## 4. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES STRUCTURES OSCILLATOIRES

Suivant la pureté des échantillons, deux types d'oscillations ont été observés dans les spectres de photoconductivité.

Pour les échantillons purs, tels que 5A3, les oscillations ont une période supérieure à l'énergie du phonon LO à k = 0. Le niveau collecteur (transition sans phonon) semble être l'état excitonique n = 2, d'énergie égale à 1,602 eV. Ce résultat montre que les oscillations peuvent être attribuées à la retombée des électrons chauds, créés lors des transitions bande à bande, sur le niveau excitonique n = 2. Dans ce cas, la période des oscillations est égale à $\hbar\omega_{LO}(1 + \frac{m_e}{m_t})$ où $m_e$ et $m_t$ désignent respectivement les masses effectives réduites des électrons et des trous[16]. D'après nos résultats, on trouve un rapport $\frac{m_e}{m_t} = 0,14$. Si l'on tient compte de la valeur $m_e = 0,096$, déterminée par Kanazawa et al.[17] à partir d'études de résonance cyclotronique, on obtient $m_t \simeq 0,68$. Cette dernière valeur est environ deux fois plus grande que celle obtenue par De Nobel[18], $m_t \simeq 0,35$. Elle est, néanmoins, en bon accord avec la valeur obtenue par Yamada[19] à partir de mesures de mobilité, et admise par un grand nombre d'auteurs[20].

Les mécanismes de relaxation des électrons chauds donnant lieu à une photoconductivité oscillatoire, ont fait l'objet de plusieurs hypothèses.

D'après Habegger et al.[16], les oscillations proviennent de la variation périodique de la mobilité ou de la durée de vie des photoporteurs, provoquée par l'interaction avec les phonons optiques. Dans ce cas, les oscillations ne peuvent être observées qu'à la condition suivante[16] :

$$\tau_{op} < \tau < \tau_{ac} \qquad 9.1$$

où $\tau_{op}$ désigne le temps de relaxation des électrons interagissant avec les phonons LO, $\tau_{ac}$ le temps moyen de collision avec les phonons acoustiques et $\tau$ la durée de vie des porteurs libres.

Le temps de relaxation $\tau_{op}$ est généralement très faible. En effet, d'après les travaux théoriques de Callen[21], $\tau_{op}$ est donné par l'expression suivante :

$$\tau_{op} = \frac{M\Omega(\hbar\omega_l)^{1/2}}{2\pi(2m_e^*)^{1/2}(ee^*)^2} \text{ sec.} \qquad 9.2$$

où M est la masse réduite des ions ($\frac{1}{M} = \frac{1}{M_{Cd}} + \frac{1}{M_{Te}}$), $\Omega$ le volume d'une paire d'ions, $m_e^*$ la masse effective des électrons, e la charge élémentaire et $e^*$ la charge effective de Callen (cf. chapitre III). Compte tenu des valeurs des paramètres portés sur le tableau 9.1, on obtient :

$$\tau_{op} \simeq 10^{-14} \text{ sec.} \qquad 9.3$$

Le temps moyen de collision avec les phonons acoustiques est obtenu à partir de la relation[22] :

$$\tau_{ac} = \frac{\pi \hbar^4 \rho}{2^{3/2} m_e^{*5/2} E_{ac}^2 \varepsilon^{1/2}} \qquad 9.4$$

où $\rho$ est la densité du matériau, $E_{ac}$ le potentiel de déformation et $\varepsilon$ l'énergie des électrons chauds. En utilisant les valeurs portées sur le tableau 9.1, on obtient :

$$\tau_{ac} \simeq 3\text{x}10^{-11} \ \varepsilon^{-1/2} \text{ sec} \qquad 9.5$$

où $\varepsilon$ est exprimée en ($10^{-2}$ eV).

Pour une valeur de $\varepsilon \simeq 10\ \hbar\omega_l$, on obtient $\tau_{ac} \simeq 6\text{x}10^{-9}$ sec. Si l'on considère la valeur expérimentale de $\tau$ ($\simeq 10^{-3}$ à $10^{-4}$ sec), on remarque que la condition $\tau < \tau_{ac}$ n'est pas réalisée. Il en résulte que l'hypothèse de Habegger et al.[16] ne peut pas expliquer nos résultats expérimentaux.

| Paramètres | Unités | Valeurs numériques | Références |
|---|---|---|---|
| $m_e^*$ | $m_o$ | 0,096 | K.K. Kanazawa et F.C. Brown[17] |
| $\rho$ | $g/cm^3$ | 5,82 | M. Rodot, Les Matériaux Semiconducteurs, Dunod, Paris (1965). |
| a | $\mathring{A}$ | 6,477 | |
| $\varepsilon_o$ | | 11 | |
| $\varepsilon_\infty$ | | 7,6 | |
| $\hbar\omega_l$ | meV | 21 | A. Mooradian et G.B. Wright[11] |
| $E_{ac}$ | eV | 3,4 | D.L. Camphausen, G.A. Neville Cornel et W. Paul, Phys. Rev.Letters, 26, 184 (1971). |

Tableau 9.1

Valeurs numériques des paramètres utilisés dans le calcul de $\tau_{op}$ et $\tau_{ac}$.

Deux autres hypothèses sont possibles. D'après Besfamilnaya et al.[23], on admet que les électrons chauds, de grande mobilité, contribuent à la photoconductivité, entre deux chocs avec les phonons acoustiques, c'est-à-dire, pendant le temps très court $\tau_{ac}$. D'après Shulman et al.[24], on admet que les électrons forment, avec les trous, des excitons qui entrent en interaction avec des centres de recombinaison. Cette interaction modifie l'état de charge de ces centres, provoquant ainsi une variation de la mobilité et de la durée de vie des photoporteurs froids. Nos résultats expérimentaux ne permettent pas d'établir laquelle de ces deux hypothèses est la plus probable.

Le cas de l'échantillon moins pur, 7A13, est différent. La période des oscillations de l'amplitude de la photoconductivité est égale à $\hbar\omega_1$. Cette valeur correspond à la période d'oscillation de la photoconductivité extrinsèque[25]. D'après la théorie des excitons auto-piégés, elle correspond à la période d'oscillation du coefficient d'absorption[26-28]. De plus, le niveau, sur lequel les électrons chauds semblent retomber, est situé à 1,594 eV, valeur intermédiaire entre celle du niveau excitonique n = 1 et celle du niveau du complexe exciton-accepteur neutre.

D'autre part, d'après les mesures de déphasage, on peut tirer les deux conclusions suivantes :

- La durée de vie des photoporteurs est supérieure à $10^{-4}$ sec, ce qui tend à écarter toute interprétation basée sur la variation des paramètres de transport avec l'énergie des photoélectrons.

- La durée de vie des photoélectrons décroît considérablement pour les photons incidents qui ont une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite et sont, par conséquent, fortement absorbés.

Dans cet échantillon, la surface semble jouer un rôle prépondérant. C'est pourquoi, l'interprétation la plus probable est celle qui admettrait que la photoconductivité

oscillatoire serait due à une variation périodique du coefficient d'absorption. Cette variation de période, égale à $\hbar\omega_l$, est à l'origine de la variation de la durée de vie de photoconductivité avec la profondeur de pénétration de la lumière incidente.

Il faudrait mettre en évidence la variation périodique du coefficient d'absorption.

D'après les travaux de Ringeissen et al.[26], Coret et al.[27] et Song[28], dans les composés où le rapport des masses effectives $\frac{m_e}{m_t} << 1$, l'exciton se comporte comme un centre quasi-statique qui peut interagir très fortement avec les phonons du réseau; cette interaction donne lieu à une structure vibrationnelle. Dans CdTe, où le rapport $\frac{m_e}{m_t} \simeq 0{,}14$, la structure oscillatoire devrait être due à un tel mécanisme. Dans ce cas, ce serait l'exciton n = 1 (1,596 eV) qui interagirait avec les phonons. Toutefois, l'interaction des complexes exciton-accepteur neutre (1,592 eV) avec les phonons n'est pas exclue.

CONCLUSION

L'étude expérimentale du spectre de photoconductivité de CdTe, à T ≃ 10 K, a mis en évidence deux types de structures oscillatoires :

- Une structure de période supérieure à l'énergie du phonon LO, à $\underline{k} = 0$, qui apparaît dans le spectre d'échantillons purs. L'origine de cette structure n'est pas complètement élucidée.

- Une structure de période égale à l'énergie du phonon LO à $\underline{k} = 0$, qui apparaît dans le spectre des échantillons moins purs. L'origine de cette structure semble due à l'interaction, soit des excitons, soit des complexes exciton-accepteur neutre avec les phonons du réseau.

# CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était l'étude, par photoconductivité, des interactions des excitons et des porteurs libres avec les défauts cristallins et les phonons du réseau. Cette étude a été effectuée, essentiellement, sur l'oxyde cuivreux et, dans une moindre mesure, sur le tellurure de cadmium.

Dans le cas de $Cu_2O$, nous avons défini, à l'aide des mesures des paramètres de transport (conductivité, mobilité de Hall, énergie d'activation), trois classes A, B et C d'échantillons, suivant le mode de refroidissement et la pression d'oxygène pendant le recuit. Nous avons montré que le degré de compensation diminuait lors du passage de la classe A vers la classe B, puis la classe C.

A l'aide de la technique de mesure de la détection synchrone, nous avons mesuré des photoconductivités $10^7$ fois plus faibles que les conductivités à l'obscurité. Cela nous a permis d'effectuer, dans de bonnes conditions, l'étude des spectres de photoconductivité extrinsèque dans un large domaine de températures (10 K à 500 K environ).

La comparaison de ces spectres avec ceux d'absorption, a mis en évidence la présence d'états liés dans l'oxyde cuivreux. Ces états ont été classés en deux catégories.

La première catégorie a été attribuée à la perturbation des propriétés excitoniques du matériau par les défauts cristallins. En particulier, les résultats expérimentaux peuvent s'expliquer par la présence de complexes à quatre corps (exciton-lacune cationique). La valeur, trouvée pour l'énergie de liaison de ces complexes, environ 0,1 eV, est intermédiaire entre celles obtenues pour les composés fortement ioniques et les composés covalents.

La deuxième catégorie d'états liés a été attribuée aux propriétés extrinsèques du matériau. Ces états correspondent à des transitions d'électrons entre défauts cristallins

de natures différentes. Ces transitions, qui sont équivalentes à des transferts de charge, ne donnent pas lieu à des porteurs libres.

Nous avons proposé un schéma des bandes comportant, en plus du niveau relatif au complexe à quatre corps, quatre autres niveaux localisés dans la bande interdite. Ces derniers correspondent aux quatre types de défauts de stoechiométrie les plus probables : $|V_{Cu}|$ ou $|V_{Cu}^{-}|$, $|V_o|$ ou $|V_o^{+}|$ ou $|V_o^{++}|$, $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ ou $|V_{Cu}-V_{Cu}|^{-}$et, enfin, $|V_{Cu}^{-}-V_o^{+}|$ ou $|V_{Cu}-V_o^{+}|^{+}$. A l'aide de ce schéma, nous avons expliqué, en nous basant sur la loi empirique de Moss, la présence des seuils de photoconductivité à ≃ 0,55 eV et ≃ 1,8 eV. Les minimums de photocourant à 0,97 eV et 0,76 eV ont été décrits, d'une manière satisfaisante, par des gaussiennes.

Les résultats des mesures électriques, de luminescence, d'absorption et d'effet de photomémoire, ne contredisent pas le schéma que nous avons proposé.

L'étude de la conductivité et de la mobilité de Hall a montré que la densité des lacunes cationiques $|V_{Cu}^{-}|$ était très élevée : de l'ordre de $10^{18}$ à $10^{19}$ $cm^{-3}$; celle des associations de lacunes $|V_{Cu}-V_{Cu}|$ était environ de 90 % plus faible. Ces valeurs ne diffèrent pas considérablement de celles obtenues à partir des mesures d'absorption.

La présence, dans les spectres de photoconductivité extrinsèque de $Cu_2O$, de plusieurs structures faibles, correspondant à des bandes d'absorption également faibles, n'a pas reçu d'explication. Ces structures pourraient être dues, soit à l'interaction entre les différents types de défauts, soit à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie, provoquée par des champs électriques internes. Cette dernière hypothèse a été confirmée par l'apparition des raies excitoniques de structure fine dans le spectre de photoconductivité intrinsèque de $Cu_2O$

L'étude des propriétés optiques et de transport de couches minces de $Cu_2O$ a montré que la perturbation du réseau

pouvait être suffisamment forte pour changer, considérablement, aussi bien la conductivité que le spectre d'absorption excitonique. L'inhomogénéité de ces couches, que cette étude a mise en évidence, a été un moyen d'investigation de la diffusion des excitons.

Enfin, nous avons montré que l'interaction des excitons et des porteurs libres avec les phonons, dans CdTe, était à l'origine de la structure oscillatoire observée dans les spectres de photoconductivité de ce composé.

L'absence d'une telle structure dans les spectres de photoconductivité de $Cu_2O$ montre que l'interaction des excitons (et des porteurs libres) avec les phonons LO est probablement très faible par rapport à celle existant dans CdTe.

# INTRODUCTION


(1) E.F. GROSS, J. Phys. Chem. Solids, 22, 87 (1961).

(2) A. CORET et S. NIKITINE, J. Phys., 24, 581 (1963).

(3) A. CORET, Thèse, Ann. de Phys., 1, 673 (1967).

(4) A. CORET et J.P. ZIELINGER, C.R. 7e Congrès Int. Phys. Semicond., Dunod, Paris (1964), p.1013.

(5) J.P. ZIELINGER, Thèse, Strasbourg (1969).

(6) J.P. ZIELINGER, M. ZOUAGHI et A. CORET, J. Phys., 27, 166 (1966).

(7) M. ZOUAGHI, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1966).

(8) K.S. SONG, Localized Excitations in Solids, Plenum Press (1968), p.287.

(9) J. RINGEISSEN, A. CORET et S. NIKITINE, ibid., p.297.

(10) A. CORET, J. RINGEISSEN et S. NIKITINE, ibid., p.306.

(11) M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids, 30, 2135 (1969).

(12) M. CERTIER, Thèse, Strasbourg (1969).

(13) R.A. SATTEN et S. NIKITINE, Phys. Mat. Condensée, 1, 394 (1963).

(14) C. SCHWAB, A. DIFFINE, G. KOEHL, C. CARABATOS, M. SIESKIND, P. CALME et C. VIEL, J. Phys., 29, 317 (1968).

(15) J. SPYRIDELIS, J. STOIMENOS et N. ECONOMU, Phys. Stat. Sol., 20, 623 (1967).

(16) B. PREVOT, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1970).

(17) B. PREVOT, C. CARABATOS et M. SIESKIND (à paraître).

(18) M. ZOUAGHI et A. CORET, Phys. Letters, 28A, 513 (1969).

(19) M. ZOUAGHI, A. CORET et J.O. EYMANN, Solid State Commun., 7, 311 (1969).

(20) M. ZOUAGHI, B. PREVOT, C. CARABATOS et M. SIESKIND, Phys. Stat. Sol. (à paraître).

(21) F.A. KRÖGER et H.J. VINK, Solid State Physics 3, Edit. F. Seitz et D. Turnbull, Acad. Press Inc., N.Y. (1956), p.307.

(22) M. RODOT, Les Matériaux Semiconducteurs, Dunod, Paris (1965).

(23) J.J. MARKHAM, F-Centers in Alkali Halides, Acad. Press, N.Y. et London (1966).

(24) T.S. MOSS, Photoconductivity in the Elements, Butterworths Scient. Public., London (1952), p.30.

(25) W. KOHN, Solid State Physics 5, Edit. F. Seitz et D. Turnbull Acad. Press. Inc., N.Y. (1957), p.257.

(26) D.M. EAGLES, J. Phys. Chem. Solids, 16, 78 (1960).

(27) G. LUCOVSKY, Sol. State Commun., 3, 299 (1965).

(28) H.B. BEBB et R.A. CHAPMAN, J. Phys. Chem. Solids, 28, 2087 (1967).

(29) E.F. WILLIAMS, Phys. Stat. Sol., 25, 493 (1968).

(30) J.J. HOPFIELD, C.R. 7$^{e}$ Congrès Int. Phys. Semicond. Dunod, Paris (1964), p.725.

(31) R.R. SHARMA et S. RODRIGUEZ, Phys. Rev., 153, 823 (1967).

(32) G. MUNSCHY, J. Phys., 28, 307 (1967).

(33) S.G. EL KOMOSS, Phys. Rev. (à paraître).

(34) B. STEBE, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1971).

## CHAPITRE I


(1) F.A. KRÖGER et H.J. VINK, Solid State Physics 3, édit. F. Seitz et D. Turnbull, Acad. Press Inc., N.Y. (1956), p.307.

(2) M. RODOT, Les Matériaux Semiconducteurs, Dunod, Paris (1965).

(3) H. PICK et H. WEBER, Zeits. Physik, 128, 409 (1950).

(4) C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics, John Wiley, N.Y. (1956).

(5) D. REDFIELD, Phys. Rev., 130, 914 (1963).

(6) F.G. Fumi (Editeur), Suppl. à Nuovo Cimento, Vol. VII, Sér. X, n° 2, N. Zanichelli, Bologne (1958).

(7) W. SHOCKLEY, J.H. HOLLOMON, R.J. MAURER et F. SEITZ (éditeurs), Imperfections in Nearly Perfect Crystals, John Wiley, N.Y. (1952).

(8) J.J. MARKHAM, F-Centers in Alkali Halides, Acad. Press, N.Y. et London (1966), p.37-64.

(9) J.J. MARKHAM, loc. sit., p.255.

(10) F. SEITZ, Rev. Mod. Phys., 26, 7 (1954).

(11) J. LAMBE et E.J. WEST, Phys. Rev., 108, 634 (1957).

(12) W. KÄNZIG, Phys. Rev., 99, 1890 (1955).

(13) W.D. COMPTON et C.C. KLICK, Phys. Rev., 110, 349 (1958).

(14) C. WAGNER, Zeits. Physik Chemie, 21, 25 (1933).
32, 447 (1956).

(15) W.J. MORE et B. SELIKSON, J. Chem. Physik, 19, 1539 (1951).

(16) J.H. SCHULMAN et W.D. COMPTON, Color Centers in Solids, Pergamon Press, London (1962), p.52.

(17) G. BROUWER, Philips Res. Repts, 9, 366 (1954).

(18) J. BLOEM, Philips Res. Rpts, 11, 273 (1956).

(19) F.A. KRÖGER, J.H. VINK et J. VOLGER, Philips Res. Rpts., 10, 39 (1955).

(20) D. DE NOBEL, Philips Res. Rpts, 14, 361 (1959).

(21) J. BLANC, J. Phys. Chem. Solids, 25, 225 (1964).

(22) H. RODOT, J. Phys. Chem. Solids, 25, 85 (1964).

(23) J. BLOEM, Philips Res. Rpts, 13, 167 (1958).

(24) O. BÖTTGER, Ann. der Physik, 10, 232 (1952).

(25) M.O'KEEFFE et W.J. MOORE, J. Chem. Phys., 35, 1324 (1961).

(26) R.S. TOTH, R. KILKSON et D. TRIVICH, Phys. Rev., 122, 482 (1961).

## CHAPITRE II


(1) S. NIKITINE, Progress in Semiconductors, 6, 233 (1962).

(2) A.W. OVERHAUSER, Phys. Rev., 101, 1702 (1956).

(3) D.L. DEXTER, Phys. Rev., 108, 707 (1957).

(4) D.L. DEXTER, Phys. Rev., 83, 435 (1951).

(5) T. MUTO et H. OKUNO, J. Phys. Soc. Japan, 11, 643 (1956).

(6) R.J. ELLIOTT, Phys. Rev., 108, 1384 (1957).

(7) H. HAKEN, Fort. f. Physik, 38, 271 (1958).

(8) J.C. SLATER et W. SHOCKLEY, Phys. Rev., 50, 705 (1936).

(9) E. BURSTEIN, E.E. BELL, J.V. DAVISSON et B. LAX, J. Phys. Chem., 57, 849 (1953).

(10) W. HEITLER, The Quantum Theory of Radiation (3ème édition) Clarendon Press, Oxford (1954), p.207.

(11) W. KOHN, Solid State Physics, 5, 257 (1957).

(12) D.M. EAGLES, J. Phys. Chem. Solids, 16, 78 (1960).

(13) W.P. DUMKE, Phys. Rev., 132, 1998 (1963).

(14) G. LUCOVSKY, Sol. State Commun., 3, 299 (1965).

(15) H.B. BEBB et R.A. CHAPMAN, J. Phys. Chem. Solids, 28, 2087 (1967).

(16) F.S. HAM, Solid State Physics, 1, 127 (1955)

(17) M.J. SEATON, Mon. Not. R. Astro. Soc., 118, 504 (1958).

(18) E. BURSTEIN, G. PICUS, G. HENVIS et R.J. WALLIS, J. Phys. Chem. Solids, 1, 65 (1956).

(19) R.A. CHAPMAN et W.G. HUTCHINSON, Phys. Rev., 157, 615 (1967).

(20) R.A. CHAPMAN et W.G. HUTCHINSON, Phys. Rev., 18, 443 (1967).

(21) H.H. WOODBURY et W.W. TYLER, Phys. Rev., 105, 84 (1957).

(22) Sh. KOGAN, T.M. LIFSHITS et V.I. SIDOROV, Sov. Phys. Sol. State, 6, 2636 (1965).

(23) voir bibliographie dans l'article de F.E. WILLIAMS, Phys. Stat. Sol., 25, 493 (1968).

(24) F.E. WILLIAMS, J. Phys. Chem. Solids, 12, 265 (1960).

(25) J.J. HOPFIELD, D.G. THOMAS et M. GERSHENZON, Phys. Rev. Letters, 10, 162 (1963).

(26) K. LEHOVEC, Phys. Rev., 92, 253 (1953).

(27) D. CURIE, C.R. Acad. Sc., 238, 579 (1954).

(28) J. CALLAWAY, J. Phys. Chem. Solids, 24, 1063 (1963).

(29) P.C.J. DELBECQ, P. PRINGSHEIM et P. YUSTER, J. Chem. Phys., 19, 574 (1951).

(30) D.L. DEXTER, Phys. Rev., 83, 1044 (1951).

(31) F. BASSANI et N. INCHAUSPE, Phys. Rev., 105, 819 (1957).

(32) R. FUCHS, Phys. Rev., 111, 387 (1958).

(33) A.A. TSERTSVADZE, Sov. Phys. Sol. State, 3, 241 (1961).

(34) M.A. LAMPERT, Phys. Rev. Letters, 1, 450 (1958).

(35) J.R. HAYNES, Phys. Rev. Letters, 4, 361 (1960).

(36) W. KOHN, cité par Haynes[35].

(37) D.G. THOMAS et J.J. HOPFIELD, Phys. Rev., 128, 2135 (1962).

(38) D.G. THOMAS, J. Phys. Soc. Japan, Suppl., 21, 265 (1966).

(39) J.J. HOPFIELD, D.G. THOMAS et R.T. LYNCH, Phys. Rev. Letters, 17, 312 (1966).

(40) E.L. NOLLE, V.S. VAVILOV, G.P. GOLUBEV et V.S. MASHTAKOV, Sov. Phys. Sol. State, 8, 236 (1966).

(41) V.S. VAVILOV et E.L. NOLLE, Sov. Phys. Sol. State, 8, 421 (1966).

(42) J.P. NOBLANC, Thèse, Paris (1970).

(43) M. LEGROS, Thèse de 3ème Cycle, Paris (1971).

(44) M. CERTIER, C. WECKER et S. NIKITINE, Proc. 9th Intern. Conf. Phys. Semicond., Moscou (1968), p.466.

(45) R.R. SHARMA et S. RODRIGUEZ, Phys. Rev., 153, 823 (1967).

(46) J.J. HOPFIELD, C.R. 7$^{e}$ Conf. Intern. Phys. Semicond., Paris (1964), p.725.

(47) M. SUFFCZYNSKI, W. GORZKOWSKI et R. KOWALCZYK, Phys. Letters, 24A, 453 (1967).

(48) G. MUNSCHY, J. Phys., 28, 307 (1967).

(49) U. SCHRÖDER et J.L. BIRMAN, J. Luminesc., 1-2, 274 (1970).

(50) G.S. EL KOMOSS, Phys. Rev. (sous presse).

(51) B. STEBE, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1971).

(52) H. HAKEN, Nuovo Cimento, 10, 1230 (1956).

(53) H. HAKEN, in Polarons and Excitons, p.295; édit. Kuper et Whitfield, London (1963).

(54) T. SKETTRUP, M. SUFFCZYNSKI et W. GORZKOWSKI, Phys. Rev., B4, 512 (1971).

(55) C.H. HENRY et K. NASSAU, Phys. Rev., B1, 1628 (1970).

(56) R.B. DINGLE, Phil. Mag., 46, 831 (1955).

(57) E. CONWELL et W.F. WEISSKOPF, Phys. Rev., 77, 388 (1950).

(58) H. BROOKS, Advances in Electronics and Electron Physics, 7, 87 (1955).

(59) C. ERGINSOY, Phys. Rev., 79, 1013 (1950).

(60) C.H. GOOCH, C. HILSUM et B.R. HOLEMAN, J. Appl. Phys., S32, 2069 (1961).

(61) H. REISS, C.S. FULLER et F.J. MORIN, Bell Syst. Tech. J., 35, 535 (1956).

(62) R. STRATTON, C.R. 6e Conf. Intern. Phys. Semiconducteurs, Exeter (1962), p.81.

## CHAPITRE III

(1) voir notamment,
S. NIKITINE, Progr. in Semiconductors, 6, 233 (1962).

(2) S.D. SMITH et W. TAYLOR, Proc. Phys. Soc., 79, 1142 (1962).

(3) J. RINGEISSEN, A. CORET et S. NIKITINE,
Localized Excitations in Solids, Irvine édit.,
Plenum Press (1968), p.297.

(4) A. CORET, J. RINGEISSEN et S. NIKITINE,
ibid., p.306.

(5) J. RINGEISSEN, Thèse, Strasbourg (1967).

(6) C. BENOIT A LA GUILLAUME et J. CERNOGORA,
J. Phys. Chem. Solids, 24, 383 (1963).

(7) I.V. KRYNKOVA, Sov. Phys. Sol. State, 7, 2060 (1966).

(8) M.A. HABEGGER et H.Y. FAN, Phys. Rev. Letters, 12, 99 (1964).

(9) H.J. STOCKER, H. LEVINSTEIN et C.R. STANNARD Jr.,
Phys. Rev., 150, 613 (1966).

(10) H.J. STOCKER, C.R. STANNARD Jr., H. KAPLAN et H. LEVINSTEIN,
Phys. Rev. Letters, 12, 163 (1964).

(11) H.J. STOCKER et H. KAPLAN, Phys. Rev., 150, 619 (1966).

(12) N.O. FOLLAND, Phys. Rev., B2, 418 (1971).

(13) W.A. HARRISON, Phys. Rev., 101, 903 (1956).

(14) voir notamment,
H. BROOKS, Advances in Electronics and Electron Physics,
7, 87 (1955).

(15) W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors,
V. Nostrand Cie Inc., London (1951), p.333.

(16) H. FRÖHLICH, H. PELZER et S ZIENAU,
Phil. Mag., 41, 221 (1950).

(17) H.B. CALLEN, Phys. Rev., 76, 1394 (1949).

(18) B. SZIGETI, Trans. Faraday Soc., 45, 155 (1949).

(19) E.M. CONWELL, Phys. Rev., 143, 657 (1966).

(20) H. FRÖHLICH, Advances in Physics, 3, 325 (1954).

(21) C. NOGUET, C. SENNETT et M. SIESKIND,
J. Phys., 26, 323 (1965).

(22) C. NOGUET, Thèse, Strasbourg (1970).

(23) H. EHRENREICH, J. Phys. Chem. Solids, 2, 131 (1957).

(24) D.J. HOWARTH et E.H. SONDHEIMER,
Proc. Roy. Soc.(London), A219, 53 (1953).

(25) H. EHRENREICH et A.W. OVERHAUSER,
Phys. Rev., 104, 331, 649 (1956).

(26) K.S. SONG, Localized Excitations in Solids,
loc. cit., p.287.

(27) K.S. SONG, J. Phys., 28, 195 (1967).

(28) K.S. SONG, Thèse, Strasbourg (1967).

(29) I.M. DYKMAN et S.J. PEKAR,
Dokl. Akad. Nauk SSSR, 83, 825 (1952).

(30) S.I. PEKAR, Untersuchungen über die Electronentheorie der Kristalle, Akad. Verlag, Berlin (1954).

(31) K. HUANG et A. RHYS,
Proc. Roy. Soc.(London), A204, 406 (1950).

(32) Y.S. PARK et D.W. LONGER, Phys. Rev. Letters, 13, 392 (1964).

(33) J.C. AYACHE, M. ZOUAGHI et Y. MARFAING,
Phys. Stat. Sol., (a), 2, 61 (1970).

(34) H.B. DE VORE, Phys. Rev., 102, 86 (1956).

## CHAPITRE IV

(1) M. ZOUAGHI, E. FORTIN et J.P. ZIELINGER, J. Phys., Suppl., 29, C2-75 (1968).

(2) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et B. MEYER, J. Phys., 27, 142 (1966).

(3) M. GROSMANN, J. Chim. Phys., 10, 1129 (1965).

(4) C. SCHWAB, A. DIFFINE, G. KOEHL, C. CARABATOS, M. SIESKIND, P. CALME et C. VIEL, J. Phys., 29, 317 (1968).

(5) J.P. ZIELINGER, F.L. WEICHMAN, M. ZOUAGHI et E. FORTIN, J. Phys. Appl., 3, 143 (1968).

(6) J.P. ZIELINGER, Thèse, Strasbourg (1969).

(7) L.J. VAN DER PAUW, Philips Res. Repts, 13, 1 (1958).

(8) S.M. RYVKIN, Photoelectric Effects in Semiconductors, Consultants Bureau, N.Y. (1964).

## CHAPITRE V

(1) R.H. BUBE, Photoconductivity of Solids, John Wiley and Sons édit., N.Y. (1960).

(2) S. NIKITINE, G. PERNY et M. SIESKIND, C.R. Acad. Sc.(Paris), 238, 67 (1954).

(3) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids, 21, 119 (1961).

(4) S. NIKITINE, Progr. in Semiconductors, 6, 233 (1962).

(5) J.B. GRUN, Thèse, Revue d'Optique, 41, 439 (1962).

(6) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et B. MEYER, J. Phys., 27, 142 (1966).

(7) J.C. MERLE, M. CERTIER et S. NIKITINE, J. Phys., Suppl., 28, C3-92 (1967).

(8) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. CERTIER, Phys. Mat. Condensée, 1, 214 (1963).

(9) S. BRAHMS et S. NIKITINE, Solid State Commun., 3, 209 (1965).

(10) S. BRAHMS, J.P. DAHL et S. NIKITINE, J. Phys., Suppl., 28, C3-32 (1967).

(11) A.G. ZHILICH, Vester Leningr. Gosud. Univ., n° 22-5 (1959)
n° 10-5 (1960)
n° 10-13 (1961)

(12) A.G. ZHILICH et V.P. MAKAROV, Sov. Phys. Sol. State, 3, 429 (1961).

(13) R.J. ELLIOTT, Phys. Rev., 108, 1384 (1957);
124, 340 (1961).

(14) J.P. DAHL et A.C. SWITENDICK, J. Phys. Chem. Solids, 27, 931 (1961).

(15) A. CORET, Thèse, Masson édit., Paris (1967).

(16) J.P. ZIELINGER, Thèse, Strasbourg (1969).

(17) M. ZOUAGHI, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1966).

(18) S. NIKITINE, J.P. ZIELINGER, A. CORET et M. ZOUAGHI, Phys. Letters, 18, 105 (1965).
S. NIKITINE, A. CORET, J.P. ZIELINGER et M. ZOUAGHI, C.R. Acad. Sc.(Paris), 265, 63 (1967).

(19) J.P. ZIELINGER, M. ZOUAGHI, E. FORTIN et F.L. WEICHMAN, Phys. Letters, 24A, 397 (1967).

(20) W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors, D.V. Nostrand Cie, N.Y. (1951).

(21) J.P. ZIELINGER, M. TAPIERO, Mme C. ROUBAUD et M. ZOUAGHI, Solid State Commun., 8, 1299 (1970).

(22) Mme C. ROUBAUD, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1971).

(23) K.P. ZUEV, Sov. Phys. Sol. State, 1, 111 (1959).

(24) F.L. WEICHMAN, Phys. Rev., 117, 998 (1959).

(25) M. O'KEEFFE et W.J. MOORE, J. Chem. Phys., 35, 1324 (1961).

(26) E. FORTIN, Thèse Ph.D., Univ. d'Alberta, Edmonton, Canada (1966).

(27) H.L. McKINZIC et M. O'KEEFFE, Phys. Letters, 24A, 137 (1966).

(28) K. HUANG, Z. Phys., 171, 213 (1963).

(29) C. CARABATOS, Phys. Stat. Sol., 37, 773 (1970).
C. CARABATOS, Thèse, Strasbourg (1971).

(30) M. O'KEEFFE, J. Chem. Phys., 39, 1789 (1963).

(31) I. PASTERNIAK, Opt. Spectr., 6, 64 (1959).

(32) A. HADNI, Ann. de Phys., 9, 9 (1964).

(33) E.C. HELTEMES, Phys. Rev., 141, 2 et 803 (1963).

(34) C. CARABATOS, J. Phys., 28, 825 (1967).

(35) C. NOGUET, C. SCHWAB, C. SENNETT, M. SIESKIND et C. VIEL, J. Phys., 26, 317 (1965).

(36) T. NEMOTO et T. NAKANO, Jap. J. Appl. Phys., 6, 543 (1967).

(37) B. PREVOT, communication privée.

(38) C. SCHWAB, A. DIFFINE, G. KOEHL, C. CARABATOS, M. SIESKIND, P. CALME et C. VIEL, J. Phys., 29, 317 (1968).

(39) B. PREVOT, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1970).

(40) J. SPYRIDELIS, J. STOIMENOS et N. ECONOMOU, Phys. Stat. Sol., 20, 623 (1967).

(41) J. BLOEM, Philips Res. rpts, 13, 167 (1958).

(42) I.S. GORBAN, Y.I. GRITSENKO et S.N. RUD'KO,
Sov. Phys. Sol. State, 3, 1559 (1963).

(43) Y.V. VOROB'EV et Y.I. KARKHANIN,
Sov. Phys. Sol. State, 4, 2442 (1963).

(44) J.C.W. TAYLOR et F.L. WEICHMAN, Phys. Rev., 185, 1214 (1969).

(45) B. SCHÖNWALD, Ann. Physik, 15, 395 (1932).

(46) V.P. ZHUZE et S.M.RYVKIN,
Izv. AN. SSSR, ser.fiz., 16, 93 (1952).

(47) Y.V. VOROB'EV et G.A. KHOLODAR, Sov. Phys. Sol. State,
5, 1153 (1963).

(48) F.L. WEICHMAN et B.C. Mc INNIS,
Can. J. Phys., 43, 507 (1964).

(49) R. KUZEL et F.L. WEICHMAN, Can. J. Phys., 48, 1585 (1970).

(50) M. TAPIERO, J.P. ZIELINGER et C. NOGUET
(Communication personnelle).

(51) M. WRIGHT, cité par E. FORTIN et F.L. WEICHMAN,
Can. J. Phys., 44, 1551 (1966).

(52) M. GROSMANN, J. de Chim. Phys., 10, 1129 (1965).

(53) J.S. ANDERSON et N.H. GREENWOOD,
Proc. Phys. Soc. (London), A215, 353 (1952).

(54) O. BÖTTGER, Ann. Physik, 10, 232 (1952).

(55) K. STECKER, Ann. Physik, 3, 70 (1959).

(56) R.S. TOTH, R.KILKSON et D. TRIVICH, Phys. Rev., 122, 482 (1961).

(57) F.L. WEICHMAN et R. KUZEL, Can. J. Phys., 48, 63 (1970).

(58) S.J. ANGELLO, Phys. Rev., 62, 371 (1942).

(59) E. FORTIN et F.L. WEICHMAN, Can. J. Phys., 44, 1551 (1966).

(60) M. ZOUAGHI, M. TAPIERO, J.P. ZIELINGER et R. BURGRAF,
Sol. State Commun., 8, 1823 (1970).

(61) M. O'KEEFFE, Y. EBISUZAKI et W.J. MOORE,
J. Phys. Soc. Jap., 18, Suppl. II, 131 (1963).

## CHAPITRE VI

(1) J. PASTERNIAK et R. KUZEL, Czech. J. Phys., 6, 217 (1956).

(2) Y.V. VOROB'EV et Y.I. KARKHANIN, Sov. Phys. Sol. State, 7, 1500 (1965).

(3) E. FORTIN, M. ZOUAGHI et J.P. ZIELINGER, Phys. Letters, 24A, 180 (1967).

(4) R.H. BUBE, Photoconductivity of Solids, John Wiley and Sons édit., N.Y. (1960).

(5) J.P. ZIELINGER, M. ZOUAGHI et A. CORET, J. Phys., 27, 166 (1966).

(6) M. ZOUAGHI, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1966).

(7) S. NIKITINE, J.P. ZIELINGER, A. CORET et M. ZOUAGHI, Phys. Letters, 18, 105 (1965).

(8) S. NIKITINE, A. CORET, J.P. ZIELINGER et M. ZOUAGHI, C.R. Acad. Sc., 265, 63 (1967).

(9) S. NIKITINE, G. PERNY et M. SIESKIND, C.R. Acad. Sc., 238, 67 (1954).

(10) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids, 21, 119 (1961).

(11) A. CORET, Thèse, Masson édit., Paris (1967).

(12) J.P. ZIELINGER, Thèse, Strasbourg (1969).

(13) M. TAPIERO, J.P. ZIELINGER et C. NOGUET (communication privée).

(14) A. CORET, S. NIKITINE, J.P. ZIELINGER et M. ZOUAGHI, 3rd Intern. Conf. Photoconductivity, 12-15/8/1969, Univ. Stanford (USA); E.M. Pell édit., Pergamon Press, Oxford (1971), p.81.

(15) voir en particulier :

S. NIKITINE, Progr. in Semiconductors, 6, 233 (1962).

(16) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et S. NIKITINE, Sol. State Commun., 7, 1417 (1969).

(17) C. SCHWAB, A. DIFFINE, G. KOEHL, C. CARABATOS, M. SIESKIND, P. CALME et C. VIEL, J. Phys., 29, 317 (1968).

(18) B. PREVOT, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1970).

(19) C. CARABATOS, J. Phys., 28, 825 (1967).

(20) C. CARABATOS, A. DIFFINE et M. SIESKIND, J. Phys., 29, 529 (1968).

## CHAPITRE VII


(1) C. NOGUET, C. SCHWAB, C. SENNETT, M. SIESKIND et C. VIEL, J. Phys., 26, 317 (1965).

(2) C. SCHWAB, A. DIFFINE, G. KOEHL, C. CARABATOS, M. SIESKIND, P. CALME et C. VIEL, J. Phys., 29, 317 (1968).

(3) J. SPYRIDELIS, J. STOIMENOS et N. ECONOMOU, Phys. Stat. Sol., 20, 623 (1967).

(4) B. PREVOT, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1970).
B. PREVOT, C. CARABATOS et M. SIESKIND, Phys. Stat. Sol.(a) (à paraître).

(5) J. BLOEM, Philips Res. Rpts, 13, 167 (1958).

(6) J.S. GORBAN, Yu. I. GRITSENKO et S.N. RUD'KO, Sov. Phys. Sol. State, 3, 1559 (1962).

(7) J.C.W. TAYLOR, R.K. LOMNES et F.L. WEICHMAN, J. Luminesc., 3, 405 (1971).

(8) F.A. KRÖGER et H.J. VINK, Solid State Physics, 3, 310 (1956).

(9) G. MUNSCHY, J. Phys., 28, 307 (1967).

(10) B. STEBE, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1971).

(11) S.G. EL KOMOSS, Phys. Rev.B (sous presse).

(12) W. SHOCKLEY, Electrons and Holes in Semiconductors, Van Nostrand Co., Inc., London (1951).

(13) F.L. WEICHMAN et R. KUZEL, Can. J. Phys., 48, 63 (1970).

(14) T.S. MOSS, Photoconductivity in the Elements, Butterworths Sci. Public., London (1952), p.30.

(15) R.A. CHAPMAN et W.G. HUTCHINSON, Phys. Rev., 157, 615 (1967).

(16) J.R. HARDY, S.D. SMITH et W. TAYLOR, Proc. Int. Conf. Phys. Semicond., Exeter (1962), p.521

(17) W. HEITLER, The Quantum Theory of Radiation (3ème édition), Clarendon Press, Oxford (1954), p.207.

(18) D.M. EAGLES, J. Phys. Chem. Solids, 16, 78 (1960).

(19) W. KOHN, Solid State Physics, 5, 258 (1957).

(20) G. LUCOVSKY, Sol. State Commun., 3, 299 (1965).

(21) H.B. BEBB et R.A. CHAPMAN, J. Phys. Chem. Solids, 28, 2087 (1967).

(22) Z. KHAS, Czech. J. Phys., B15, 568 (1965).

(23) R.R. SHARMA et S. RODRIGUEZ, Phys. Rev., 159, 649 (1967).

(24) K. COLBOW, Phys. Rev., 141, 742 (1966).

(25) F.E. WILLIAMS, Phys. Stat. Sol., 25, 493 (1968).

(26) J. CALLAWAY, J. Phys. Chem. Solids, 24, 1063 (1963).

(27) A.T. COLLINS et E.C. LIGHTOWLERS, Phys. Rev., 171, 843 (1968).

(28) D.W. MARQUARDT, J. Soc. Industr. Appl. Math., 11, 431 (1963).

(29) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids, 21, 119 (1961).

(30) J.B. GRUN, Thèse, Revue d'Optique, 41, 439 (1962).

(31) M. ZOUAGHI et A. CORET, Phys. Letters, 28A, 513 (1969).

(32) J.P. ZIELINGER, M. TAPIERO, Mme C. ROUBAUD et M. ZOUAGHI, Sol. State Commun., 8, 1299 (1970).

(33) K.L. BHATIA, Can. J. Phys., 49, 374 (1971).

(34) C. CARABATOS, Thèse, Strasbourg (1971).

(35) C. WAGNER et M. HAMMEN, Zeits. Phys. Chem., B40, 197 (1938).

(36) M. O'KEEFFE et W.J. MOORE, J. Chem. Phys., 35, 1324 (1961).

(37) J. PASTERNIAK et R. KUZEL, Czech. J. Phys., 6, 217 (1956).

(38) voir notamment,
J.J. MARKHAM, F-Centers in Alkali Halides, Acad. Press., N.Y. (1966).

(39) voir notamment,
S. NIKITINE, Progress in Semiconductors, 6, 233 (1962).

(40) M. TAPIERO, J.P. ZIELINGER et C. NOGUET (communication personnelle).

(41) E. FORTIN, M. ZOUAGHI et J.P. ZIELINGER, Phys. Letters, 24A, 180 (1967).

(42) N.E. KORSUNSKAYA, I.V. MARKEVICH et M.K. SHEINKMAN, Phys. Stat. Sol., 13, 25 (1966).

(43) A. CORET, S. NIKITINE, J.P. ZIELINGER et M. ZOUAGHI, Proc. 3rd Intern. Conf. Photoconductivity, E.M. Pell édit., Oxford (1971), p.81.

(44) voir notamment,
S. NIKITINE, J.B. GRUN, M. CERTIER, J.L. DEISS et M. GROSMANN Proc. Intern. Conf. Phys. Semicond., Exeter (1962)p.441

(45) H. HAKEN, Ibid., p.462.

(46) S. NIKITINE, J.B. GRUN et M. SIESKIND, Adv. Mol. Spectrosc., 2, 658 (1962).

(47) J.L. DEISS, A. DAUNOIS et S. NIKITINE, Solid. State Commun., 7, 1417 (1969).

(48) J.L. DEISS, J.B. GRUN et S. NIKITINE, J. Phys., 24, 206 (1963).

(49) S. NIKITINE et M. GROSMANN, J. Phys., 24, 525 (1963).

(50) M. GROSMANN et S. NIKITINE, Phys. Mat. Condens., 1, 277 (1963).

(51) H. HAKEN, Halbleiterprobleme, W. Shockley édit., 4, 1 (1958).

(52) A. CORET (communication personnelle).

(53) A. GOLTZENE, C. SCHWAB et S. NIKITINE, C.R. Acad. Sc., 265, 1360 (1967).

(54) J. SCHNAKENBERG (communication personnelle).

## CHAPITRE VIII

(1) M. ZOUAGHI, E. FORTIN et J.P. ZIELINGER, J. Phys., 29, C2-75 (1968).

(2) M. ZOUAGHI, Thèse de 3ème Cycle, Strasbourg (1966).

(3) A. CORET, Thèse, Ann. Physique, 1, 673 (1967).

(4) J.P. ZIELINGER, Thèse, Strasbourg (1969).

(5) J.P. ZIELINGER, M. TAPIERO, Mme C. ROUBAUD et M. ZOUAGHI, Solid State Commun., 8, 1299 (1970).

(6) A. DAUNOIS, J.L. DEISS et B. MEYER, J. Phys., 27, 142 (1966).

(7) J.B. GRUN, M. SIESKIND et S. NIKITINE, J. Phys. Chem. Solids, 21, 119 (1961).

(8) J.B. GRUN, Thèse, Revue d'Optique, 41, 439 (1962).

(9) R. SATTEN et S. NIKITINE, Phys. Mat. Condensée, 1, 391 (1963).

(10) S. NIKITINE, Mme M. WENGER-WURSTEISEN, C. SCHWAB et J. RINGEISSEN, C.R. 7$^{e}$ Congrès Int. Phys. Semicond., Dunod, Paris (1964), p.903.

(11) H.B. De Vore, Phys. Rev., 102, 86 (1956).

(12) S.M. Ryvkin, Photoelectric Effects in Semiconductors, Consultants Bureau, N.Y. (1964), p.301.

## CHAPITRE IX


(1) J.C. AYACHE, M. ZOUAGHI et Y. MARFAING, Phys. Stat. Sol.(a), 2, 61 (1970).

(2) D. LONG, Energy Bands in Semiconductors, Interscience Publishers, N.Y. (1968), p.118.

(3) B. SEGALL et D.T.F. MARPLE, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, édit. par M. Aven et J.S. Prener, North- Holland Publ. Co. Inc., Amsterdam (1967).

(4) J.P. NOBLANC, Thèse, Paris (1970).

(5) H. RODOT et R. TRIBOULET, C.R. Acad. Sc., Paris, 266B, 499 (1968).

(6) R. TRIBOULET, C.R. Acad. Sc., Paris, 266B, 796 (1968).

(7) R. TRIBOULET (communication personnelle).

(8) R. TRIBOULET et S. GODEFROY (communication personnelle).

(9) A. CORET, Thèse, Ann. de Phys., 1, 673 (1967).

(10) D.G. THOMAS, J. Appl. Phys. Suppl., 32, 2290 (1961).

(11) A. MOORADIAN et G.B. WRIGHT, Proc. Intern. Conf. Phys. Semiconductors, Nauka, Léningrad (1968), p.1020.

(12) M.R. LORENZ et B. SEGALL, Phys. Letters, 7, 18 (1963).

(13) J.R. HAYNES, Phys. Rev. Letters, 4, 361 (1960).

(14) Y. MARFAING et R. TRIBOULET, Intern. Symposium on CdTe, Strasbourg (29-30 juin 1971).

(15) D.T.Y. WEI, C. PENCHINA et Y.S. PARK, Phys. Letters, 27A, 582 (1968).

(16) M.A. HABEGGER et H.Y. FAN, Phys. Rev. Letters, 12, 99 (1964).

(17) K.K. KANAZAWA et F.C. BROWN, Phys. Rev., 135, 1757 (1964).

(18) D. DE NOBEL, Philips Res. Rpts, 14, 361 (1959).

(19) S. YAMADA, J. Phys. Soc. Japan, 15, 1940 (1960).

(20) M. AVEN et J.S. PRENER, Physics and Chemistry of II-VI Compounds, loc. cit., chap. I.

(21) H.B. CALLEN, Phys. Rev., 76, 1394 (1949).

(22) H. BROOKS, Advances in Electronics and Electron Physics, Acad. Press Inc., 7, 87, N.Y. (1957).

(23) V.A. BESFAMILNAYA, V.F. ELESIN, I.A. KUROVA, N.N. ORMONT et V.V. OSTROBORODOVA, Phys. Stat. Sol., 24, 757 (1967).

(24) H. SHULMAN et A. HONIG, 3rd Intern. Conf. on Photoconductivity, Stanford (1969), édit. par E.M. Pell, Pergamon Press, Oxford (1971), p.335.

(25) A.L. MEARS, A.R.L. SPRAY et R.A. STRADLING, J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc. London), 1, 1412 (1968).

(26) J. RINGEISSEN, A. CORET et S. NIKITINE, Localized Excitations in Solids, Plenum Press, 1968, p.297.

(27) A. CORET, J. RINGEISSEN et S. NIKITINE, Ibid., p.306.

(28) K.S. SONG, Ibid., p.287.